

N° d'ordre : 166

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

EN PHYSIQUE (SPECTRONOMIE)

PAR

Christiane LINARÈS

Licenciée ès-Sciences

Préparation et étude des propriétés optiques du fluoxytantalate et du fluoxyniobate de calcium

Soutenue le 22 Janvier 1966, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN	Président
J. d'INCAN	} Examinateurs
M ^{me} F. GAUME	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

—
1966

N° d'ordre : 166

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

EN PHYSIQUE (SPECTRONOMIE)

PAR

Christiane LINARÈS

Licenciée ès-Sciences

Préparation et étude des propriétés optiques du fluoxytantalate et du fluoxyniobate de calcium

Soutenue le 22 Janvier 1966, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN	Président
J. d'INCAN	} Examineurs
M ^{me} F. GAUME	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1966

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen.

M. BRACONNIER

Assesseurs.

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle

MM. PAVANS DE CECCATTY

MERLIN

DUFAY Maurice

PHILBERT

COHEN-ADAD

DAVID Louis

CHANEL

MAURY

DEPRAZ

GAUTHIER Jean

GAUME

UZAN

Zoologie

Chimie analytique

Physique de l'Atmosphère

Physique nucléaire

Chimie

Géologie générale

Psychophysiologie

Méthodes Mathématiques de la Physique

Physique nucléaire

Chimie

Physique Expérimentale

Physique S.P.C.N.

Professeurs sans chaire.

MM. FERON

LAFORGUE

LEGAY

CHENEVOY

GINET

ASCH

MICHEL Pierre

Mathématiques

Physique

Zoologie expérimentale S.P.C.N.

Géologie appliquée

Zoologie

Physique

Minéralogie

Mle MAITROT

GEVIN

PONASSE

d'INCAN

LEFEBVRE

PERNET

CHERY

BERGEON

Physique

Géologie générale

Mathématiques

Physique

Mathématiques

Mathématiques

Physique

Physique C.S.U.

Mle GAUTHERON

DESCOTES

ERBEIA

Chimie biologique

Chimie organique

Physique

Mme ERICSON

LEMOIGNE

Physique générale

Botanique

Maîtres de Conférences.

MM. MARTEL

MATHIEU

PICARD Philippe

DEMARCO

MICHEL Georges

LEBRETON

Mécanique

Mécanique des Fluides

Mathématiques

Géologie générale

Biochimie

Biologie végétale

MM. DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique C.P.E.M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie végétale
MM. PORTHAULT	Chimie C.S.U.
VALLET	Chimie macromoléculaire.

Maître de Conférences adjoint.

M. PIERRON Chimie

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553410_0012

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université de Lyon.

Je veux exprimer ma vive gratitude à Monsieur le Professeur J. JANIN, Directeur du Laboratoire, qui a suivi mes recherches avec bienveillance et qui m'a fait bénéficier de sa compétence.

C'est avec une profonde reconnaissance que je remercie Madame GAUME, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui a dirigé ce travail et m'a constamment aidée de ses précieux conseils.

Monsieur le Professeur d'Incan a bien voulu être membre de ce jury ; je l'en remercie bien vivement.

J'adresse mes remerciements à tous mes camarades de Laboratoire pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée.

INTRODUCTION

La réaction du fluorure de calcium sur le trioxyde d'antimoine, à haute température, en présence de carbonate de calcium et d'oxygène donne la fluoromeite ou fluoxyantimoniate de calcium, dont la structure est pyrochlore (Butler) ⁽¹⁾. L'émission orangée de ce corps sous excitation ultra-violette a été mise en évidence par F. GAUME-MAHN, R. BERNARD, P. DUPONT et J. JANIN ⁽²⁾; N. CHEVALIER ⁽³⁾ a étudié certaines propriétés optiques du composé pur qui est fluorescent sans activant tandis que J. DRIOL ⁽⁴⁾ s'est plus particulièrement attachée à l'influence de nombreux activateurs. Enfin F. PERRET ⁽⁵⁾ a passé en revue de façon systématique toutes les propriétés optiques du fluoxyantimoniate pur ou activé par le samarium. Elle a observé, outre la luminescence orangée propre au réseau une série de raies caractéristiques de l'ion Sm^{3+} .

L'émission du réseau non activé paraissant étroitement liée à la structure, il nous a semblé intéressant d'essayer de préparer des composés nouveaux isotypes, en substituant à l'antimoine du niobium ou du tantale.

Nous nous sommes proposés, dans ce travail, d'étudier les propriétés optiques des produits obtenus qui n'avaient jamais été préparés et de rechercher sur ces composés l'influence de l'activateur samarium.

Notre plan d'étude est le suivant :

I. Préparation des produits et Contrôle de leur structure.

II. Dispositif Expérimental

III. Etude des réseaux Purs

IV. Etude des réseaux substitués par l'antimoine

V. Etude des réseaux activés par le Samarium

Conclusion,

CHAPITRE I

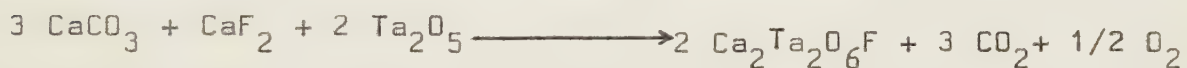
PREPARATION DES PRODUITS ET CONTROLE DE LEUR STRUCTURE.

I. RESEAUX PURS

a) Méthode de préparation.

Nous avons utilisé la même méthode que pour la préparation du fluoxyantimoniate de calcium.

Les fluoxyniobate et tantalate de calcium $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ et $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ se forment suivant les réactions



* On fait réagir les différents constituants en proportions stoechiométriques, avec un léger excès de CaF_2 , afin d'obtenir une meilleure cristallisation. L'addition d'un oxydant tel KClO_3 , permet d'obtenir une phase pure.

b) Conditions opératoires.

On réalise un mélange homogène des constituants de la

* Signalons tout d'abord la nécessité d'opérer avec des matières premières de grande pureté et de se prémunir, par des précautions rigoureuses, contre des contaminations éventuelles.

réaction par agitation mécanique. La poudre ainsi obtenue est tamisée puis calcinée en creuset de porcelaine dans un four à régulation automatique ERSCEM. Le produit est maintenu pendant 1 h à 500 ° C, puis 1 h à 1000° C, (la durée de mise en température du four utilisé étant de 1 h 30 pour 1000° C). On laisse ensuite refroidir lentement la poudre jusqu'à la température ambiante, à l'intérieur du four.

c) Contrôle de la structure.

Nous l'avons effectué par radiocristallographie. Les diagrammes de poudre des échantillons ont été obtenus à l'aide du diffractographe, l'isodebyeflex II de la Société Seifert. Cet instrument se compose essentiellement d'un tube générateur de rayons X, avec son alimentation et d'un goniomètre muni d'un compteur de geiger.

- Le tube et son alimentation

Nous avons utilisé un tube scellé à foyer normal et à anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$) muni de quatre fenêtres de sortie. Il fonctionne sous une tension continue de 40 kv, pour un débit électronique de 20 mA. Afin d'avoir un faisceau parfaitement monochromatique, nous avons éliminé la radiation $K\beta$ du cuivre au moyen d'un monochromateur Seifert à lame de quartz courbée placé après l'échantillon ; on obtient ainsi une focalisation satisfaisante du faisceau diffracté sur la fente du compteur.

- Goniomètre et enregistreur.

Le repérage des angles a été effectué à l'aide d'un goniomètre Berthold muni de son armoire enregistreuse. L'échantillon en poudre très fine est fixé à l'aide de collodion sur

une lame de verre disposée au centre du goniomètre. Le faisceau diffracté est concentré sur la fente d'entrée d'un monochromateur à cristal courbe associé à un compteur. Ce dernier fournit une impulsion qui est envoyée dans l'amplificateur de l'instrument puis dans l'enregistreur.

Résultats.

Le produit $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$, ne présente que les raies de la structure cubique pyrochlore. Cette dernière a été étudiée par Butler ⁽¹⁾ dans le cas du composé $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ (figure 1). Elle dérive de celle du type fluorine ($a = 5,45 \text{ \AA}$) mais elle est déficiente en oxygène ; les sites d'oxygène manquants sont disposés sur un réseau de type diamant, ce qui a pour effet de doubler la période cubique "a" de la structure fluorine. Les oxygènes sont déplacés vers les sites vides de telle manière que les ions Ca^{2+} , dont le diamètre est relativement élevé, semblent écarter les huit oxygènes qui l'entourent et se trouvent situés aux sommets de cubes très déformés (coordinance 8) alors que les ions plus petits Sb, Ta, Nb semblent attirer les oxygènes. A cause des sites manquants Sb^{V} n'a qu'une coordinance 6 (pseudo-octaédrique), les atomes d'oxygène qui entourent les petits ions se trouvent aux sommets d'un octaèdre déformé (figure 2)

On constate également que le composé $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ possède cette structure.

Toutefois les raies du diagramme subissent un léger déplacement lorsqu'on passe de Sb à Ta et à Nb. En conséquence le paramètre varie de $10,30 \text{ \AA}$ pour $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ à $10,41 \text{ \AA}$ pour $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ et $10,44 \text{ \AA}$ pour $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$.

L'augmentation de ce paramètre correspond à une dilatation légère de la maille cubique par introduction d'ions un peu

plus volumineux comme le montre le tableau I.

TABLEAU I

(	:	:	:
(	COMPOSE	PARAMETRE DE LA	RAYON D'ION
(	:	MAILLE CUBIQUE	:
(	1 $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$:	10,30 Å	$\text{Sb}^{+5} = 0,62 \text{ Å}$
(	2 $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$:	10,41 Å	$\text{Ta}^{+5} = 0,68 \text{ Å}$
(	3 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$:	10,44 Å	$\text{Nb}^{+5} = 0,69 \text{ Å}$
(	:	:	:

Alors que le spectre du fluoxytantalate ne présente que les raies de la structure pyrochlore, il en apparait d'autres plus faibles dans le diagramme du fluoxyniobate (comme on l'avait observé déjà pour le fluoxyantimoniote). Il est probable que ces raies sont dues à la présence dans le produit d'une quantité de niobate de calcium formée au cours de la préparation.

II. RESEAUX SUBSTITUES PAR L'ANTIMOINE.

Nous avons cherché à préparer des composés intermédiaires dans lesquels une partie seulement de l'antimoine est remplacée par du niobium et du tantale.

La méthode de préparation est identique à la précédente. L'analyse aux RX nous a permis de suivre le déplacement progressif des raies lorsqu'on passe d'un produit à l'autre comme le montre le tableau II.

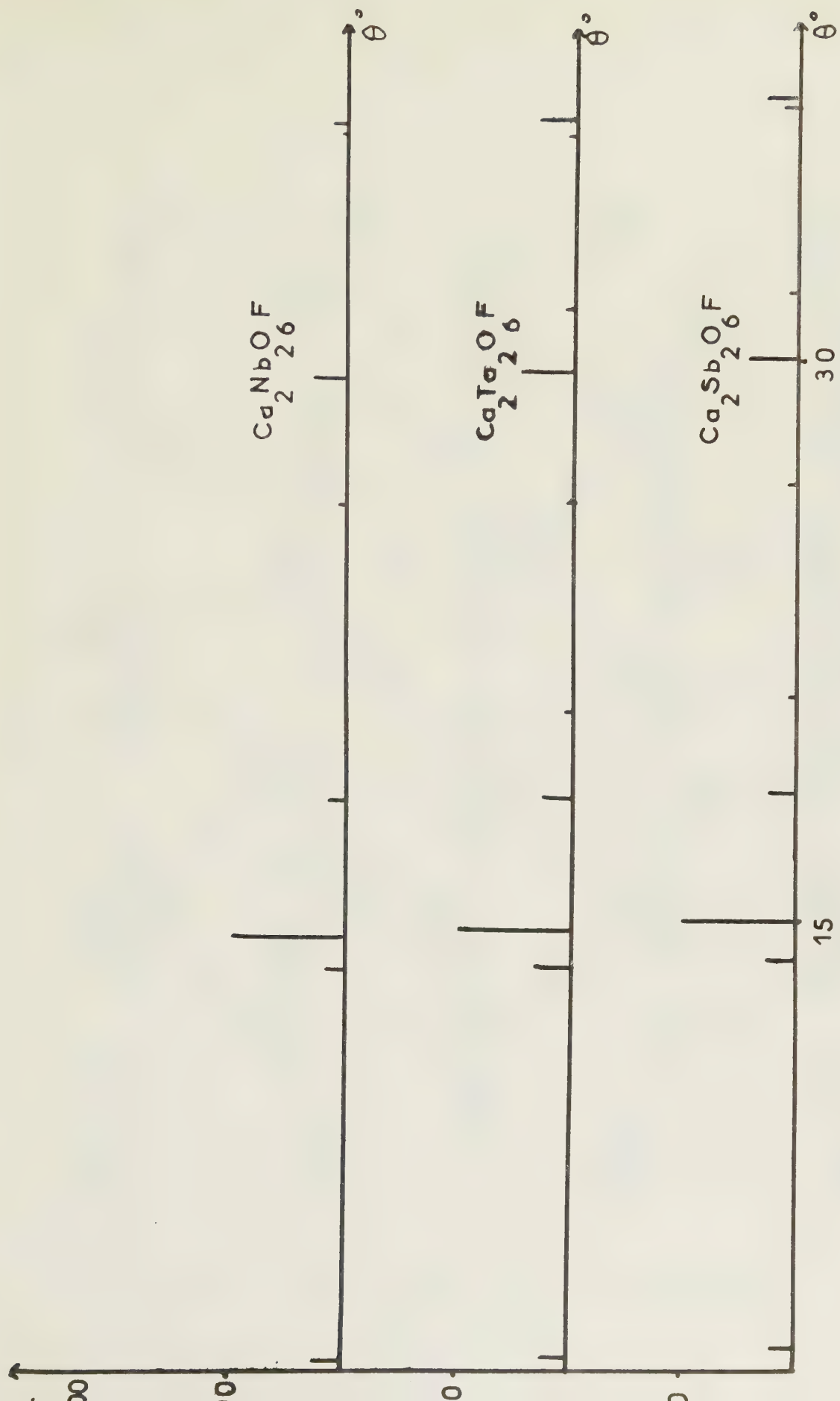
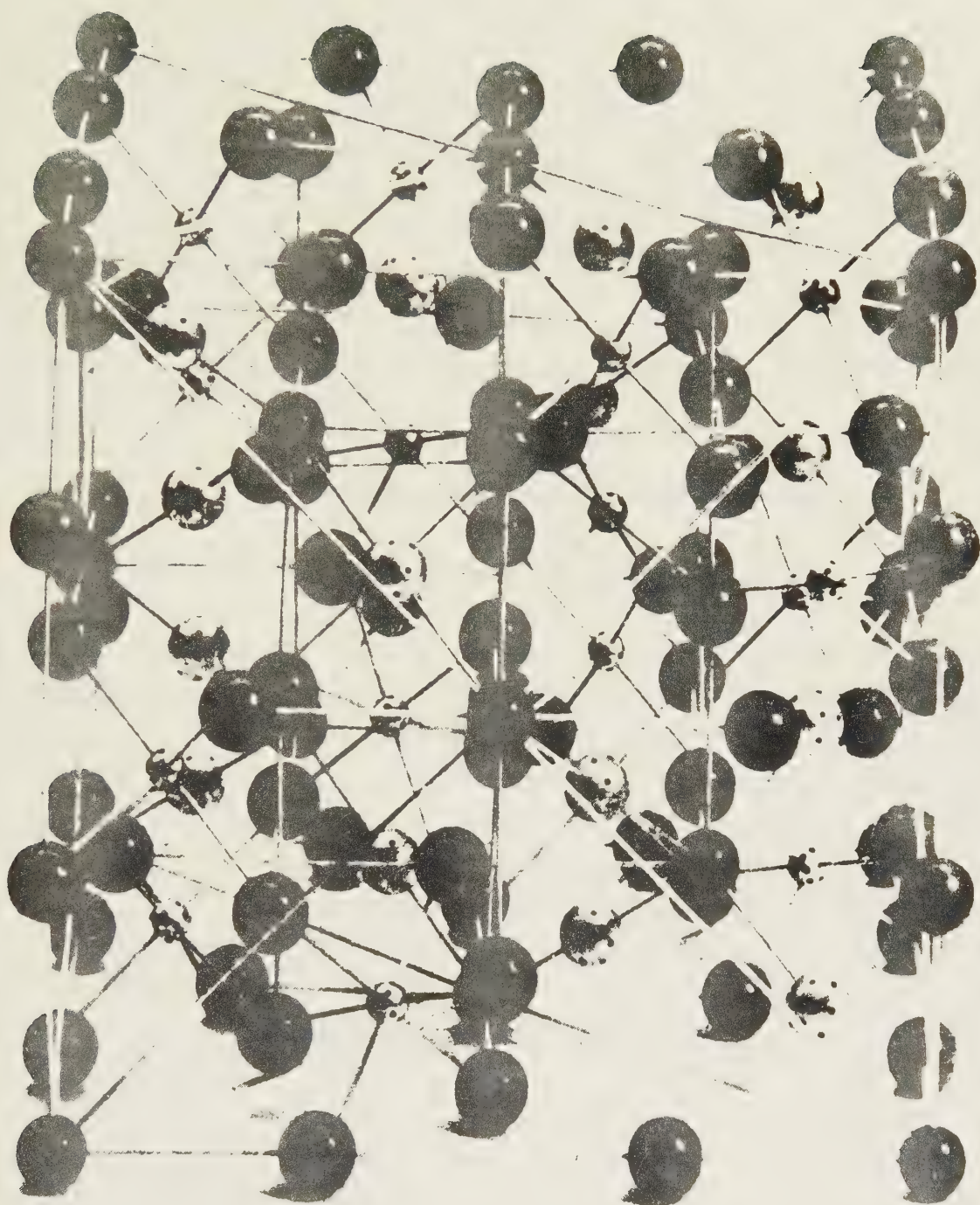


Fig.1 Diagrammes de Rayons X



FLUOXYANTIMONATE DE CALCIUM

$\text{Ca}_2 \text{Sb}_2 \text{O}_6 \text{F}$

Fig. 2

TABLEAU II

	:	:	:	:	:	:
	:	75 %	50 %	20 %	5 %	:
	COMPOSE 2	COMPOSE 2	COMPOSE 2	COMPOSE 2	COMPOSE 2	COMPOSE 1
	:	25 %	50 %	80 %	95 %	:
	:	COMPOSE 1	COMPOSE 1	COMPOSE 1	COMPOSE 1	:
	-----	-----	-----	-----	-----	-----
d A	:	1,8433	1,8409	1,8398	1,8249	1,8226
440	:	:	:	:	:	:
a A	:	10,41	10,40	10,36	10,31	10,30
	:	:	:	:	:	:

III. RESEAUX ACTIVES PAR LE SAMARIUM

1°) Composés contenant du tantale.

Au mélange des constituants, on ajoute, avant calcination, une quantité convenable d'une solution neutre de nitrate de samarium et on sèche à l'étuve pendant une douzaine d'heures. Après avoir broyé et tamisé, on calcine comme pour le produit pur non activé c'est à dire pendant 1 h à 500° C et 1 h à 1000° C.

L'analyse de la poudre aux RX montre que le produit ainsi formé possède uniquement les raies de $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$.

2°) Composés contenant du niobium.

En employant la méthode décrite précédemment, on obtient un produit dont l'analyse radiocristallographique révèle, à côté des raies de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$, les raies parasites citées plus haut qui sont probablement dues à un niobate ; ces dernières sont alors nettement exaltées. Pour obtenir une seule phase, il est nécessaire de préparer préalablement $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$, de l'activer ensuite et de le calciner de nouveau 1 h à 1000° C. Les raies pa-

rasites disparaissent ainsi complètement.

En résumé, tous les produits dont on a fait l'étude optique, possèdent la structure cubique, type pyrochlore, de la fluoromeite.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Dans ce chapitre nous nous proposons de décrire les différents montages ou appareils qui nous ont servi au cours de l'étude optique des produits luminescents.

I. SPECTRES DE REFLEXION DIFFUSE

L'étude de ces spectres a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur Lerès, type T_2D , muni d'une source à hydrogène qui donne un flux à peu près constant entre 2050 et 5000 Å. L'appareil a été utilisé en montage "Diffusion". Sur la position "différentiel", la lumière diffusée par le phosphor est comparée, pour chaque longueur d'onde, à celle qui est diffusée par une pastille de magnésie, de même surface, dont le facteur de réflexion diffuse est peu différent de l'unité. On obtient donc directement les courbes représentant la variation du facteur spectral de réflexion diffuse ρ de la poudre fluorescente par rapport à celui de l'étalon de référence.

II. SPECTRES D'EXCITATION.

Le dispositif expérimental comprend :

- une source excitatrice constituée par un tube à hydrogène de grande puissance dont le rayonnement est dispersé au moyen d'un monochromateur Hilger (n° D. 285) à prisme de quartz. Le flux quasimonochromatique issu du monochromateur a été mesuré

à l'aide d'une thermopile qui ne présente aucune sélectivité dans le domaine spectral utilisé.

- un disque de verre qui sert de support à la substance luminescente ; celle-ci est déposée sur la lame par sédimentation à partir d'une suspension dans l'alcool méthylique.

- un récepteur photoélectrique du type RCA IP 21 associé à un galvanomètre. Un filtre wratten 2B intercalé derrière la substance élimine les radiations de longueurs d'onde inférieures à 4000 Å.

Mode opératoire :

On irradie successivement la substance par des bandes quasi-monochromatiques de différentes longueurs d'onde, et on mesure en valeur relative l'intensité de l'émission de fluorescence correspondante au moyen du dispositif récepteur.

III. SPECTRES D'EMISSION.

Dispositif expérimental : il comprend les organes suivants

1°) Support de la substance

C'est un vase de Dewar en verre pyrex à double enveloppe qui permet l'étude du spectre d'émission à des températures comprises entre - 196° et + 300° C

2°) Source excitatrice de la luminescence.

Le produit peut être excité au moyen de l'une des deux sources suivantes :

- une lampe de Wood transmettant principalement la radiation 3650 Å du mercure

- Une lampe à vapeur de mercure sous basse pression à enveloppe de quartz. L'émission est alors constituée essentiellement par la raie $\lambda = 2537 \text{ Å}$.

3°) Dispositif récepteur.

Le rayonnement visible émis par le phosphor est focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur Hilger à la sortie duquel se trouve un photomultiplicateur du type 51 AVP de la Société Radiotechnique relié à un microampèremètre. Ce récepteur a été étalonné en énergie à l'aide d'une lampe Mazda de 500 watts. Les mesures effectuées étant des mesures relatives, les énergies seront toujours exprimées en unités arbitraires.

IV. THERMOLUMINESCENCE.

La substance à étudier est placée dans un vase de Dewar analogue à celui utilisé pour les spectres d'émission. En faisant varier de façon appropriée le courant dans la résistance, placée à l'intérieur du vase, on peut réchauffer l'échantillon à vitesse constante de -196° C à 300° C . Les températures sont repérées au moyen d'un thermocouple étalonné. La source excitatrice dans ce cas est la lampe à mercure donnant essentiellement la radiation 2537 Å .

Mode opératoire.

On excite le phosphor pendant 10 minutes à la température de l'azote liquide, puis on supprime l'excitation en maintenant la température constante pendant 20 minutes. L'émission de phosphorescence décroît progressivement et devient négligeable au

bout de ce laps de temps.

On réchauffe ensuite graduellement le phosphor à une vitesse β aussi constante que possible en notant les variations de l'intensité de l'émission en fonction de la température.

V. DECLIN DE LA LUMINESCENCE.

Le déclin a été étudié à l'aide d'un phosphoroscope photoélectrique mis au point au laboratoire par R. DUNAND et J. JANIN (6).

Ce phosphoroscope permet d'enregistrer, à partir de 10^{-4} s après la cessation de l'excitation, le déclin de l'émission d'une substance fluorescente dont la température peut être fixée à volonté dans un très large intervalle s'étendant entre -196° C et 400° C

CHAPITRE III

ETUDE DES RESEAUX PURS

I. SPECTRES DE REFLEXION DIFFUSE (fig 3)

L'absorption du fluoxytantalate de calcium est pratiquement totale au-dessous de $2450 \text{ \AA}$, elle est réduite au 1/10 de cette valeur vers $4000 \text{ \AA}$; celle du fluoxyniobate est presque totale au-dessous de $2850 \text{ \AA}$.

Nous avons reproduit sur la figure 3 les facteurs ρ comparés des fluoxytantalate (1) niobate (2) et antimoniate de calcium (3). On constate qu'entre 3000 et $4000 \text{ \AA}$, l'absorption augmente dans l'ordre (1) (2) (3). En revanche dans le domaine 2800 $3000 \text{ \AA}$ c'est le fluoxyniobate qui est le plus absorbant.

II. SPECTRES D'EXCITATION.

L'appareillage existant au laboratoire ne permet d'établir ces spectres qu'à la température ordinaire. Malheureusement l'émission des fluoxytantalate et niobate de calcium non activés est extrêmement faible à cette température. Il ne nous a donc pas été possible d'obtenir le spectre d'excitation des réseaux purs

III. SPECTRES D'EMISSION (7) (8)

A) Excitation par $\lambda = 2537 \text{ \AA}$

Dans ces conditions nos expériences ont montré que les

fluoxytantalate et niobate présentent une fluorescence bleue surtout à basse température. L'intensité de cette émission passe par un maximum situé respectivement à 4500 et 4650 Å, celle du fluoxyniobate étant la plus élevée (fig 4).

La fluorescence de ces composés oxyfluorés se produit dans le même domaine de longueur d'onde que celle des méta et Pyro tantalates et niobates de calcium étudiés tout récemment par Wachtel ⁽⁹⁾ (fig 5) alors que notre travail était déjà commencé. On peut donc penser, par analogie avec les résultats concernant la luminescence propre des réseaux de tungstate ⁽¹⁰⁾ qu'elle est due à des groupements Ta^{5+} - oxygène ou Nb^{5+} - oxygène.

Variation de l'émission avec la température.

Pour chacun de ces produits, nous avons étudié la variation de l'intensité du maximum d'émission en fonction de la température.

On constate sur la figure 6 que l'intensité de la bande bleue de $Ca_2Ta_2O_6F$ décroît assez régulièrement entre -196° C et 20° C.

Dans le cas du $Ca_2Nb_2O_6F$, on observe une décroissance rapide jusqu'à - 120° C environ. puis un palier correspondant probablement à la présence d'une petite quantité de niobate, (paillettes lumineuses sur fond sombre), dont le spectre Debye-Scherrer signale la présence (voir chI).

B) Excitation par la radiation 3650 Å.

Le spectre du fluoxyniobate de calcium (fig 7), courbe 1 est constitué d'une bande bleue visible uniquement à - 196° C. Son intensité est relativement faible et son maximum

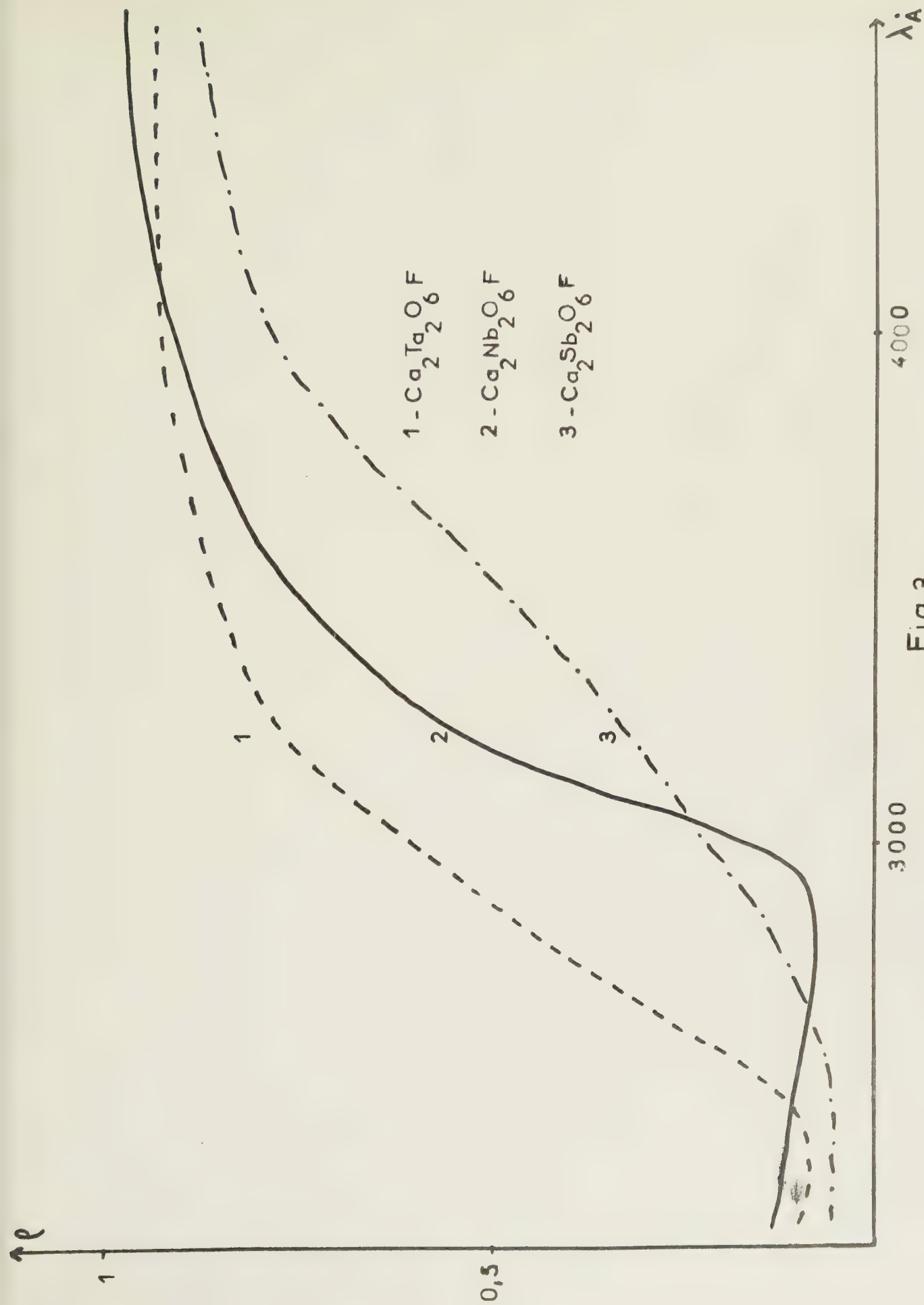


Fig.3

Spectres de Réflexion Diffuse

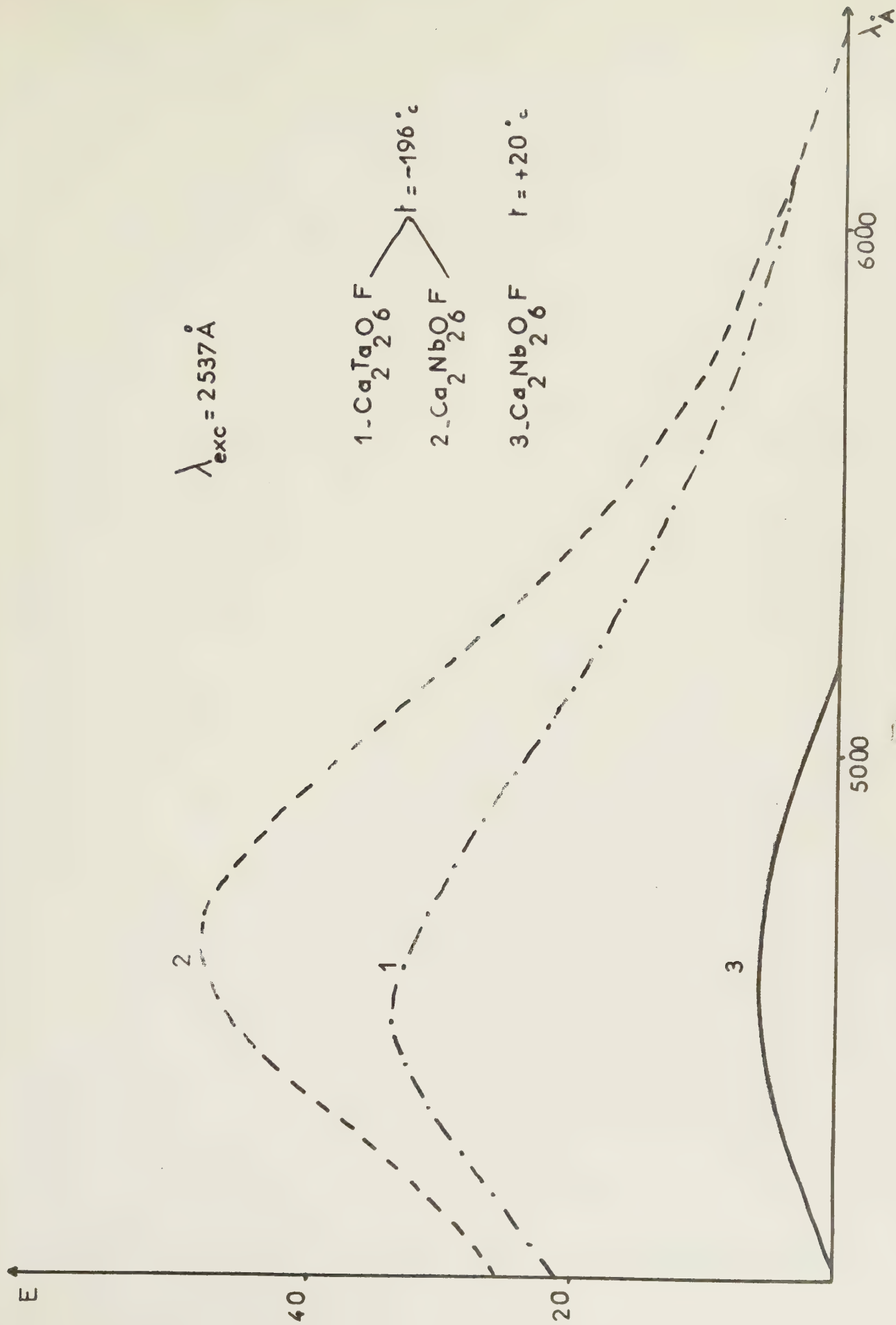


Fig. 4
Spectres d'émission

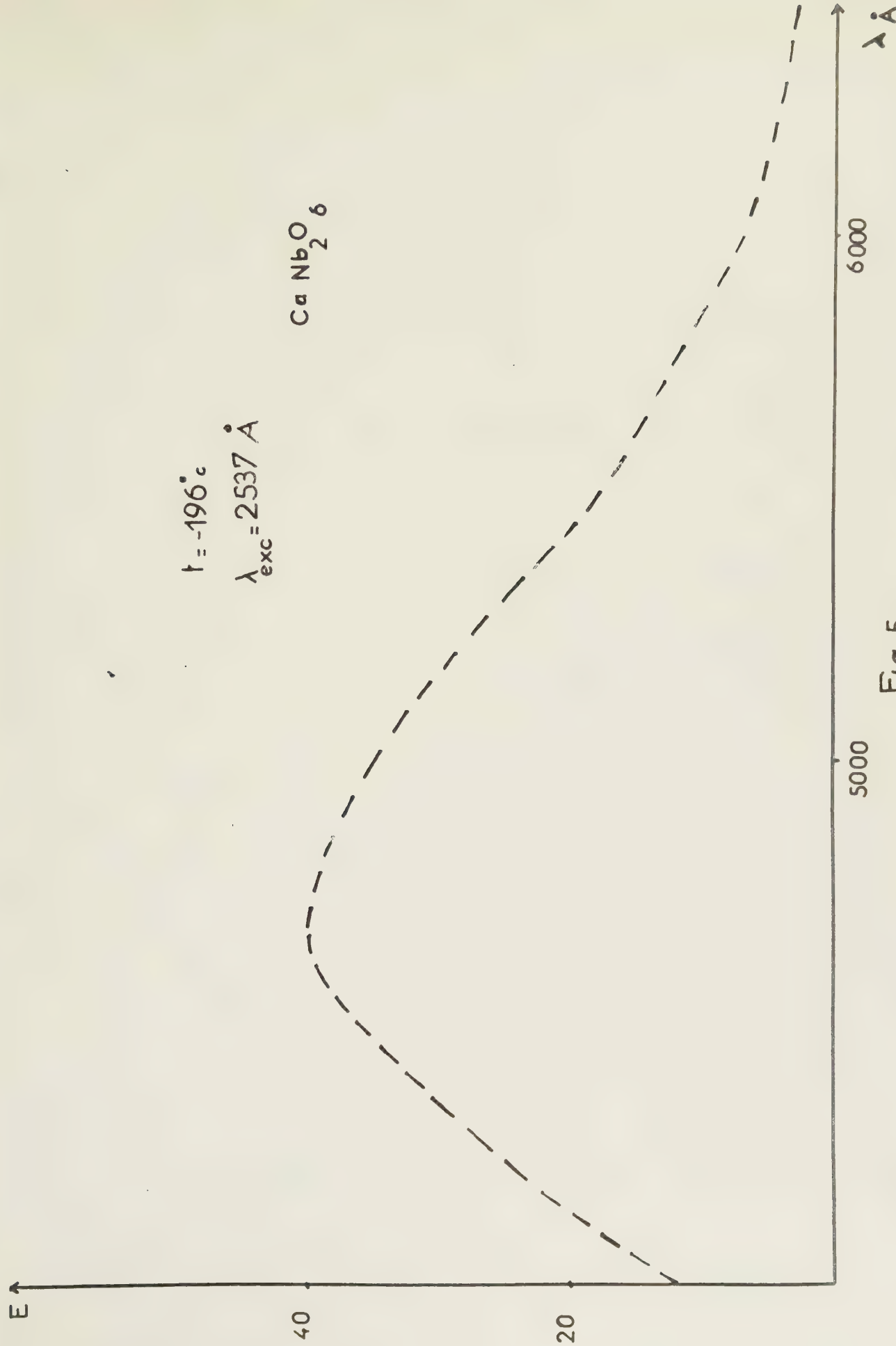


Fig.5
Spectre d'émission (Wachtel)

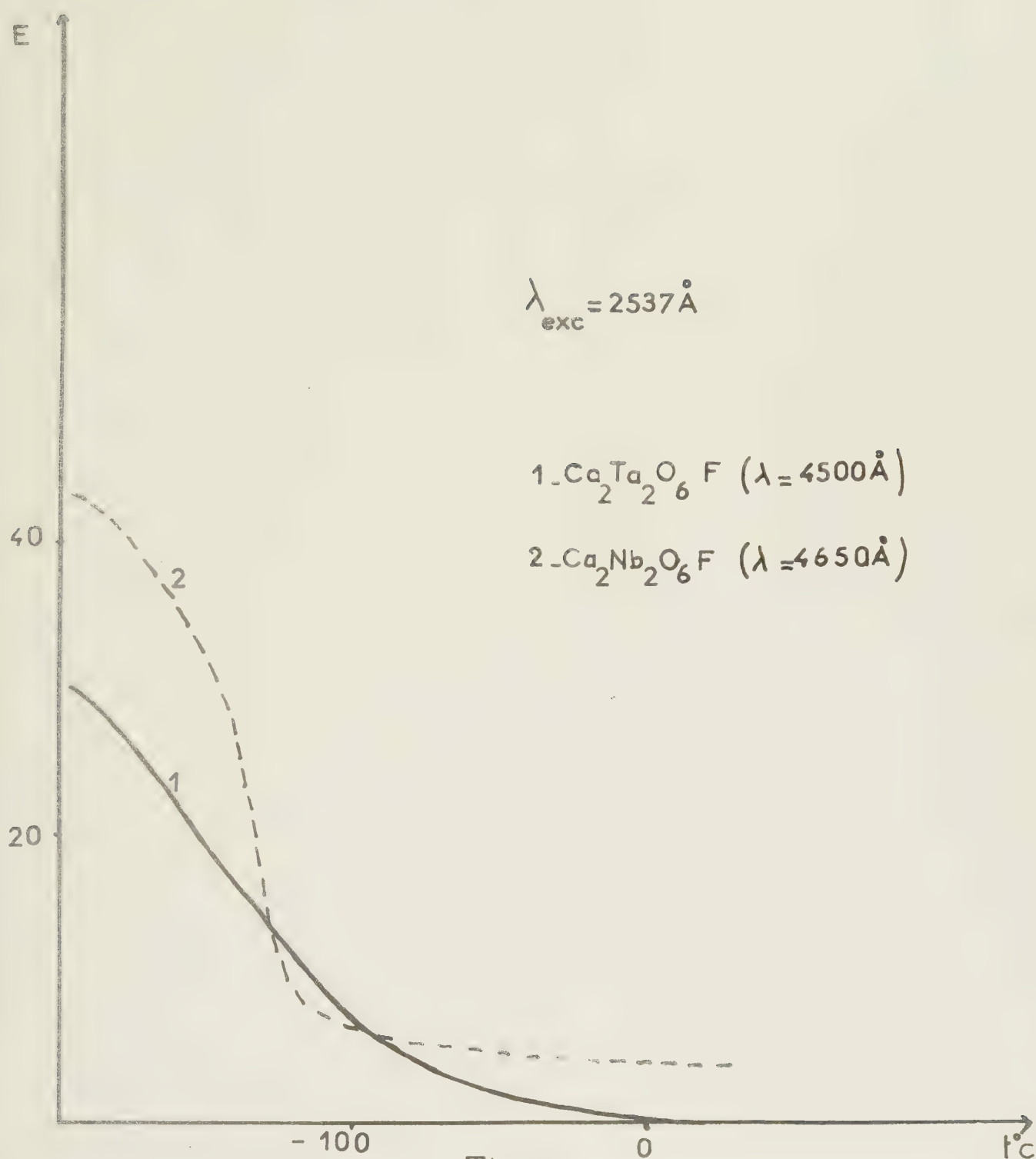


Fig. 6

Variation de l'émission avec la température

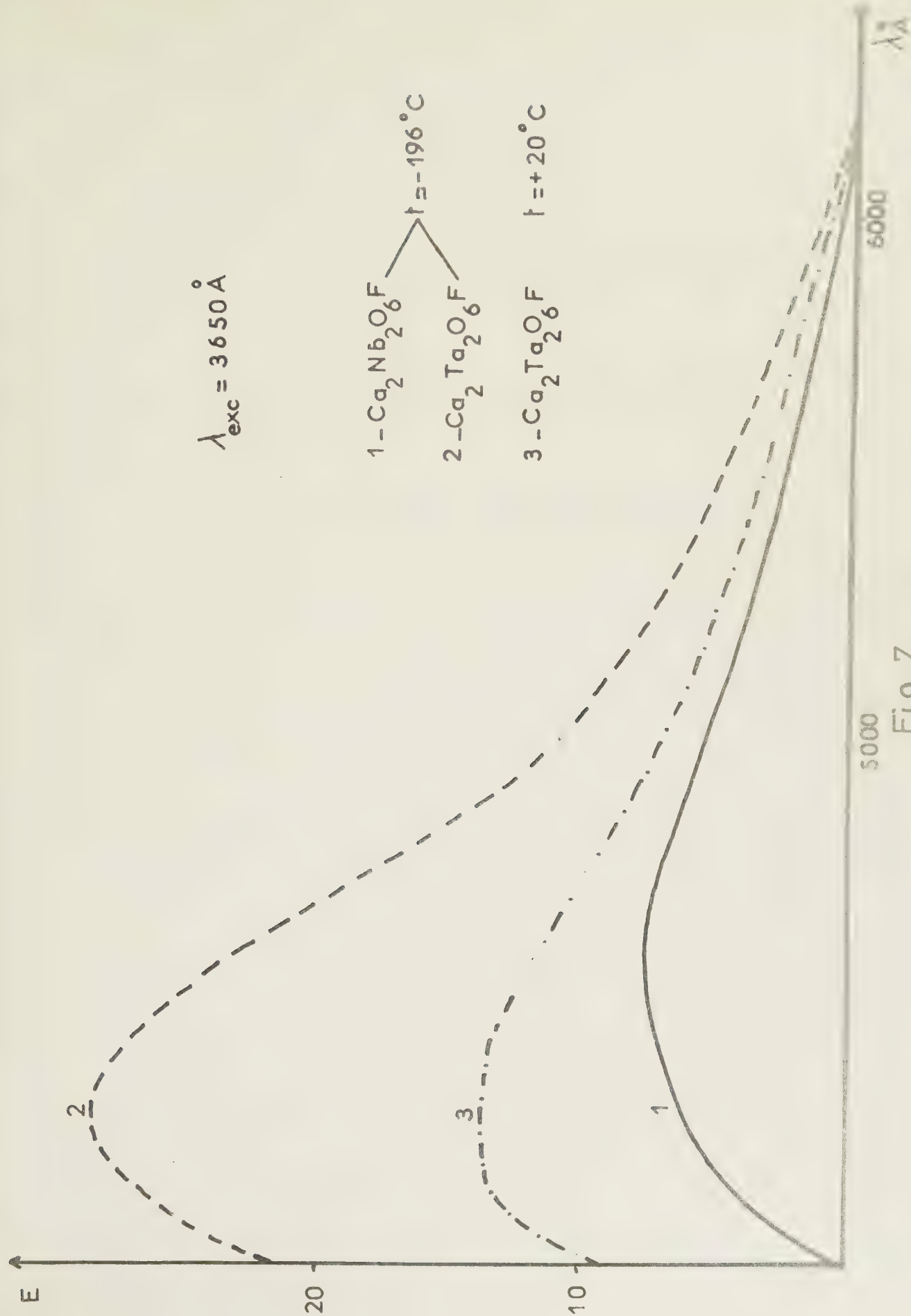


Fig. 7

Spectres d'émission

situé vers 4600 Å.

L'émission du fluoxytantalate de calcium est un peu plus intense. Elle présente un maximum assez étalé vers 4300 Å. (courbes 2 et 3).

Il est possible que cet étalement soit dû à la présence de deux bandes non résolues dont les intensités varient inégalement avec la température.

Variation de l'émission avec la température.

La courbe θ_1 relative au fluoxytantalate à 4300 Å est nettement différente de celle du fluoxyniobate. L'émission décroît rapidement jusque vers -20°C , ensuite beaucoup plus lentement et elle ne s'éteint qu'au dessus de 200°C . Le changement de pente de la courbe suggère la présence de deux bandes d'émission, comme nous l'avons dit plus haut.

La figure θ_2 montre que l'intensité de l'émission du fluoxyniobate de calcium à 4600 Å, décroît constamment de -196°C à $+20^\circ \text{C}$.

IV. DECLIN DE LA LUMINESCENCE.

A) Généralités.

Il existe deux théories principales proposées pour l'interprétation du déclin.

1°) Mécanisme monomoléculaire

L'électron excité est supposé peu mobile dans le cris-

tal et ne peut retomber que dans le centre dont il a été détaché, avec une probabilité indépendante du stade du déclin.

La probabilité de sortie de l'électron par unité de temps est $p = s \cdot e^{-\frac{E}{kT}} = \tau^{-1}$, où τ est la durée de vie moyenne de l'électron dans le piège, E la profondeur du piège, T la température absolue à laquelle s'effectue le déclin, s la constante caractéristique de la substance qui dépend de l'énergie E et, k la constante de Boltzmann.

Dans ce mécanisme on ne fait pas intervenir la recapture qui fait en général appel à un mécanisme multimoléculaire.

Si l'on considère dans le cristal plusieurs catégories de pièges de profondeur différente, les calculs conduisent à la loi de déclin suivante :

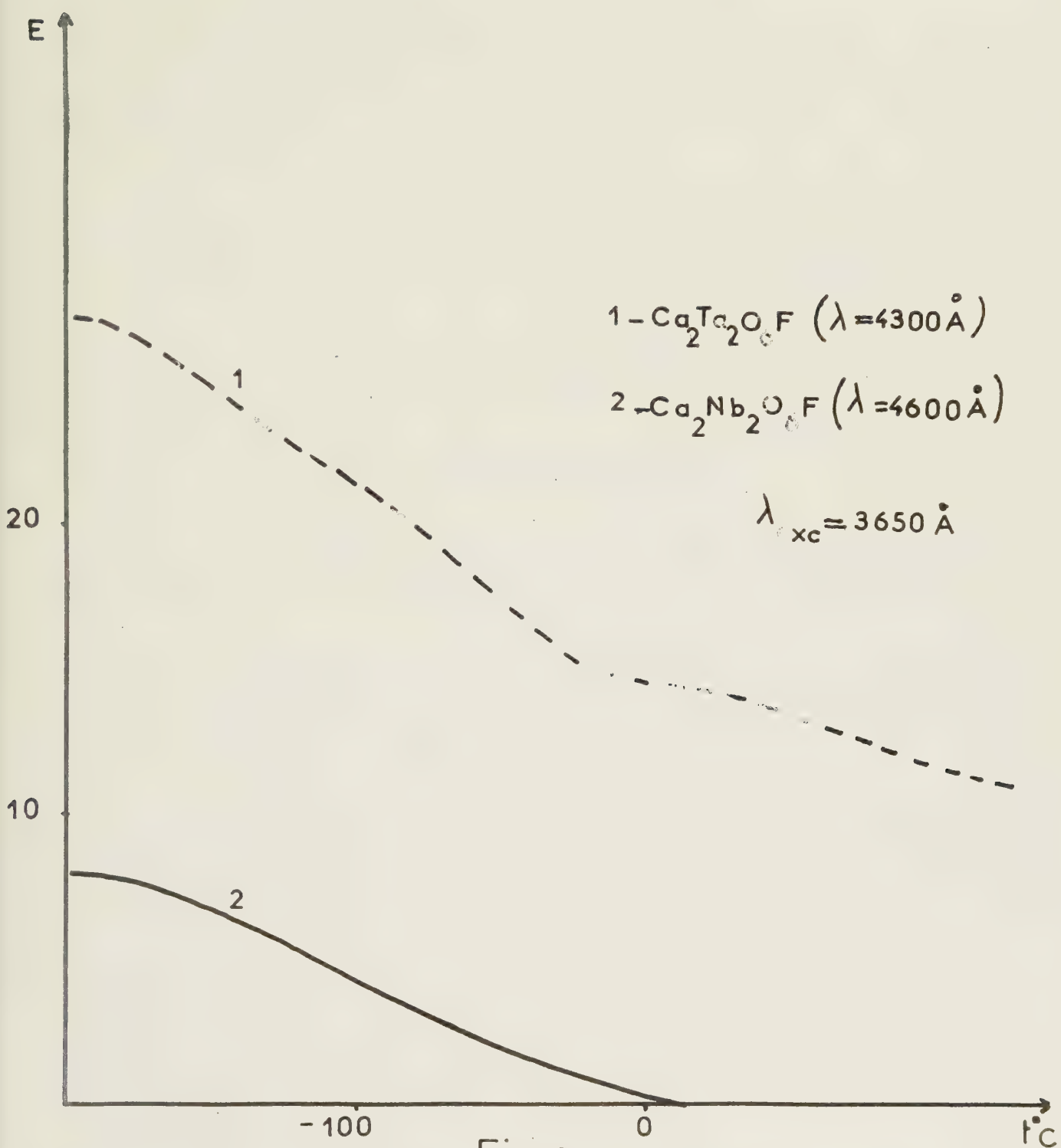
$$I = C \int_0^{\infty} \frac{n_0 \tau}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau$$

Dans cette relation I désigne l'intensité de phosphorescence au temps t après la fin de l'excitation, $n_0 \tau \cdot d\tau$, le nombre de centres de vie moyenne comprise entre τ et $\tau + d\tau$ et C une constante

Dans ce cas, le déclin est dit "exponentiel". La loi expérimentale traduite en coordonnées semi-logarithmiques (t , $\log I$) est représentée par une droite.

2°) Mécanisme bimoléculaire.

On admet dans ce cas que l'électron passe dans la bande de conductibilité du cristal il est alors libre de se déplacer dans le réseau, et il a sensiblement la même probabilité de retomber dans un piège ou dans un centre quelconque. La probabilité de recombinaison avec un centre dépend alors du stade



Variation de l'émission avec la température

du déclin. Nous excluons de ce mécanisme le cas où l'électron retombe immédiatement dans le piège qu'il vient de quitter, ce qui constitue seulement une extension du mécanisme monomoléculaire.

Dans l'hypothèse du mécanisme bimoléculaire avec une seule profondeur de piège, les calculs conduisent à une loi de déclin dite "hyperbolique du second degré" $I = \frac{\text{constante}}{(t+t_0)^2}$

$$t_0 = \text{constante}$$

La loi expérimentale est représentée en coordonnées logarithmiques ($\log(t+t_0)$, $\log I$) par une droite.

B) Etude expérimentale du déclin.

Le déclin a été étudié à -196°C puisque nos produits ne présentent une émission notable qu'à cette température.

La durée du déclin du fluoxyniobate est inférieure à 10^{-4} s car on n'a pu l'enregistrer au moyen du phosphoroscope dont dispose le laboratoire.

Dans le cas du fluoxytantalate de calcium nous avons essayé successivement de comparer le déclin expérimental aux différentes lois exposées plus haut. Nous avons constaté que les courbes en coordonnées semilogarithmiques (t , $\log I$) fig 9 et logarithmiques ($\log t$, $\log I$) ne sont pas rectilignes : le déclin n'est donc purement exponentiel, ni hyperbolique simple. Cependant nous admettrons que pour les produits étudiés le mécanisme est monomoléculaire, hypothèse qui sera justifiée plus loin.

Dans tous nos essais nous excitons le phosphor à saturation pour remplir tous les pièges profonds. (Dans le cas du fluoxytantalate de calcium, la durée de l'excitation est de trois minutes).

C) Recherche de la distribution des pièges par la méthode de décomposition du déclin en exponentielles.

Cette méthode proposée par P. LENARD (11) a été reprise et complétée par D. CURIE (12).

Nous avons vu que dans le mécanisme monomoléculaire la loi de déclin s'écrit

$$I = C \int_0^{\infty} \frac{n_0 \tau}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau$$

pour simplifier nous prendrons par la suite $C = 1$. Si l'on identifie I avec une somme d'exponentielles, utilisées ici comme outil de calcul sans aucune signification physique, on obtient :

$$I = \sum_i \frac{n_0 \tau_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \Delta \tau_i$$

$$\Delta I_i = \frac{n_0 \tau_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \Delta \tau_i$$

$$\log (\Delta I_i) = \log \left(\frac{n_0 \tau_i}{\tau_i} \Delta \tau_i \right) - M \frac{t}{\tau_i} \quad (\text{avec } M = \log_{10} e)$$

Cette dernière expression est l'équation de la tangente à l'instant t à la courbe de déclin en coordonnées semi-logarithmiques $(t, \log I)$. Sa pente est $-\frac{M}{\tau_i}$ et l'ordonnée à l'origine $\log \left(\frac{n_0 \tau_i}{\tau_i} \Delta \tau_i \right)$.

Traçons la courbe de déclin en coordonnées $(t, \log I)$ et relevons pour différentes valeurs de t la pente et l'ordonnée à l'origine de la tangente aux points considérés.

De la pente $(-\frac{M}{\tau_i})$ nous tirons τ_i et à partir des valeurs de τ_i nous calculons les valeurs de $\Delta \tau_i = \frac{\tau_{i+1} - \tau_{i-1}}{2}$. Connaissant $\log \left(\frac{n_0 \tau_i}{\tau_i} \Delta \tau_i \right)$ et $\Delta \tau_i$ on peut déduire les valeurs de $n_0 \tau_i$, c'est-à-dire la distribution des vies moyennes.

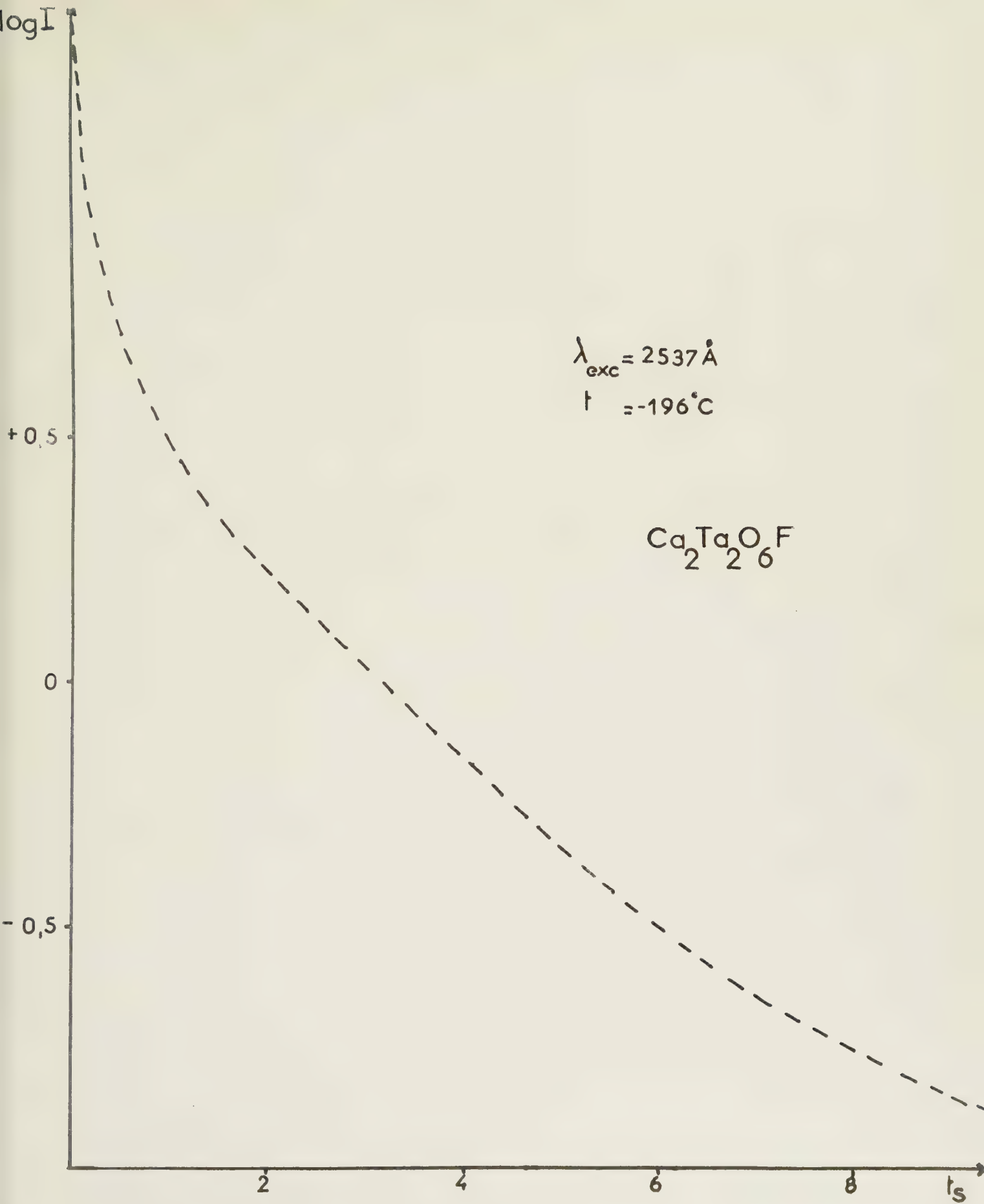


Fig. 9 Courbe de Déclin

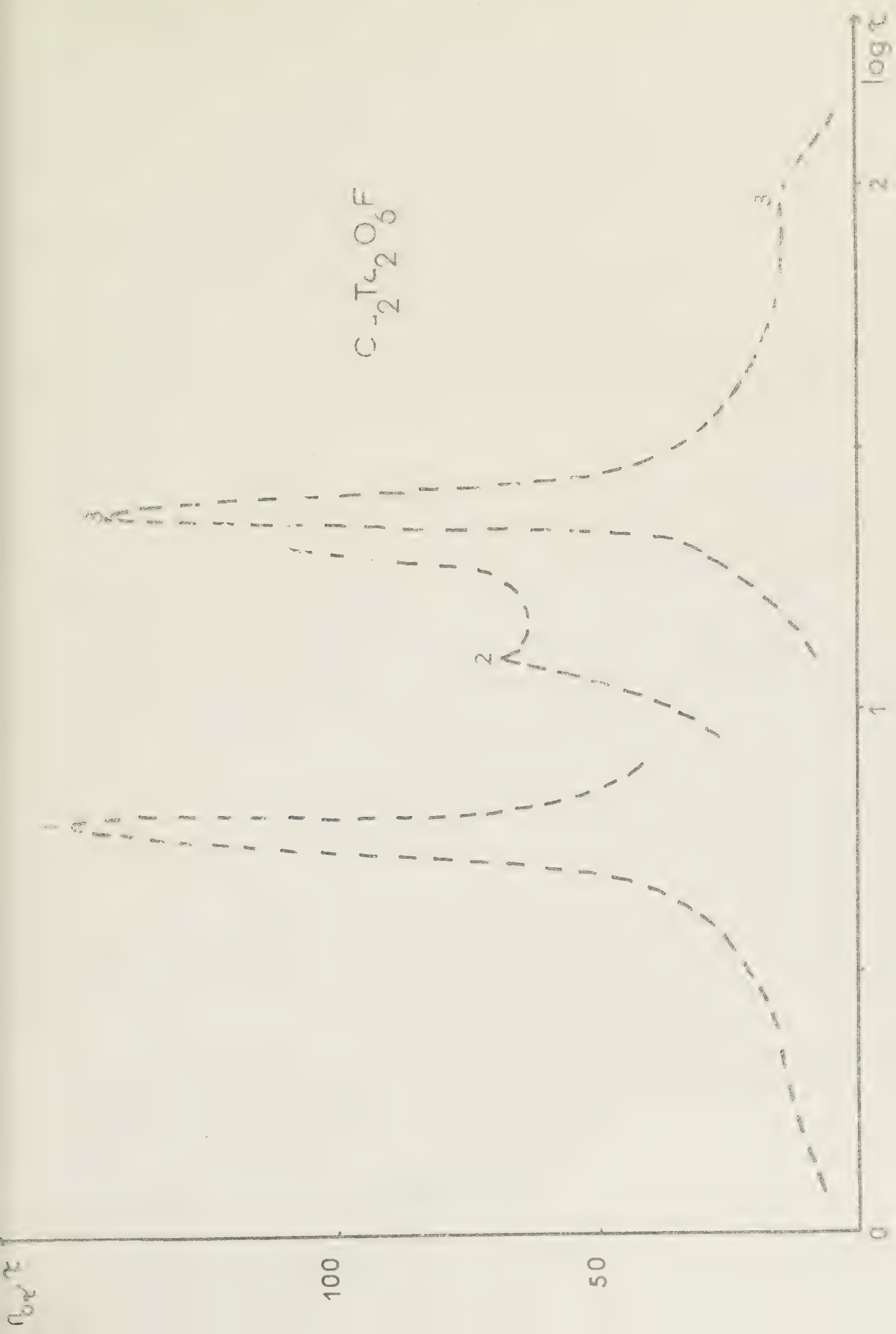


Fig.10 Distribution des Piéges

On passe à celle des profondeurs de pièges en écrivant :

$$p = \tau^{-1} = s e^{\frac{-E}{kT}}, \text{ d'où } E = kT \log s$$

$$\text{On pose alors } n_{0E} dE = n_{0\tau} d\tau$$

$$\text{soit } n_{0E} = n_{0\tau} \frac{d\tau}{dE} = n_{0\tau} \frac{\tau}{kT} = \frac{n_{0\tau} \cdot \tau}{\text{constante}}$$

Aussi pour connaître la distribution des profondeurs de pièges n_{0E} en fonction de E , il suffit de tracer la courbe $n_{0\tau} \cdot \tau = f(\log \tau)$

Résultats. La courbe représentant la distribution des pièges dans le fluoxytantalate de calcium, à -196°C est représentée sur la fig 10. L'échelle indiquée sur cette figure est valable pour la portion de courbe 1. Pour les portions 2 et 3 il convient de multiplier les ordonnées respectivement par les nombres 3,5 et 20. On voit qu'il existe quatre pics (dont deux très prononcés) ; leurs abscisses correspondent à des durées de vie à -196°C de

$$0,6 - 1,2 - 2,3 \text{ et } 8,4 \text{ s}$$

Ces pièges sont très peu profonds puisqu'ils se vident dès la température de l'azote liquide.

Nous avons réalisé la même expérience à la température de la neige carbonique ($-78,5^{\circ} \text{C}$) de façon à mettre en évidence les pièges plus profonds.

L'exploitation des résultats donne une courbe présentant deux pics principaux dont les durées de vie à $-78,5^{\circ} \text{C}$ ($194,5^{\circ} \text{K}$) sont 1,9 et 3,7s.

V. THERMOLUMINESCENCE.

A) Généralités.

Lorsqu'on excite un "phosphor" à une température suffisamment basse pour qu'il n'y ait pas d'émission à cette température, l'énergie des électrons due à l'activation thermique est insuffisante pour qu'ils sortent des pièges ; leur durée de vie moyenne dans les pièges est très grande.

Si l'on réchauffe ensuite cette substance à vitesse constante, la durée de vie des électrons dans les pièges diminue, l'activation thermique augmente et, à une température convenable, les électrons sont libérés.

Les pièges se vident alors successivement, les moins profonds les premiers, lorsque la durée de vie de leurs électrons est de l'ordre d'une seconde ou d'une fraction de seconde ; la probabilité de sortie des électrons est alors voisine de 1,

En relevant l'intensité de l'émission en fonction de la température, on trace la courbe de thermoluminescence. Si le réseau ne comprend qu'un seul type de piège ou des pièges de profondeurs voisines la courbe ne présente qu'un seul pic et l'intensité est maximale pour la température de thermoluminescence T_m . S'il existe au contraire des pièges de différentes profondeurs, on observe plusieurs pics plus ou moins distincts.

Nous savons que, pour un électron fixé dans un piège de profondeur E_a , la probabilité de sortie à la température T est de la forme :

$$p = s e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

où s , constante caractéristique de la substance, dépend de l'énergie E et k est la constante de Boltzmann.

Ici encore nous admettons le mécanisme monomoléculaire. Le nombre d'électrons, sortant des pièges par unité de temps est proportionnel au nombre n d'électrons dans ces pièges et à leur probabilité de sortie

$$\frac{dn}{dt} = - n s e^{\frac{-E}{kT}}$$

$$\frac{dn}{n} = - s e^{\frac{-E}{kT}} dt$$

Si la vitesse de chauffe β est constante on a :

$$dT = \beta dt$$

$$\begin{aligned} \log \frac{n}{n_0} &= - \int_0^T \frac{1}{\beta} s e^{\frac{-E}{kT}} dT \\ &= - \int_0^T \frac{1}{\beta} s e^{\frac{-E}{kT}} dT \\ n &= n_0 e \end{aligned}$$

En supposant qu'il n'y ait pas de recapture tous les électrons passés dans la bande de conduction retourneront directement à leur état fondamental.

L'intensité d'émission est donc proportionnelle au nombre d'électrons qui sortent des pièges.

$$I = - C \frac{dn}{dt}$$

$$\left(I = C n_0 s e^{\frac{-E}{kT}} e^{- \int_0^T \frac{1}{\beta} s e^{\frac{-E}{kT}} dT} \right)$$

C'est la formule de Randall et Wilkins (13)

Au maximum d'émission on a

$$\frac{dI}{dT} = 0$$

soit, en dérivant :

$$\frac{E}{kT_m^2} = \frac{s}{\beta} e^{-\frac{E}{kT_m}}$$

$$\log \frac{\beta}{T_m^2} = \log \frac{ks}{E} - \frac{E}{kT_m}$$

La courbe représentant $\log (\beta/T_m^2)$ en fonction de $\frac{1}{T_m}$ est une droite de pente $-\frac{E}{k}$ et d'ordonnée à l'origine $\log \frac{ks}{E}$

En choisissant plusieurs vitesses de chauffage β on peut obtenir plusieurs points d'une même droite puisque E , k , s restent constants,

Le tracé de cette droite permet alors de déterminer $\frac{E}{k}$ donc E puis s ⁽¹⁴⁾

B) Résultats,

Le fluoxyniobate de calcium ne présente aucun pic de thermoluminescence dans le domaine de température - 196° C, + 250° C.

La courbe de thermoluminescence du fluoxytantalate de calcium est représentée à la fig 11.

Nous distinguons trois pics aux températures suivantes - 162°, - 134° et - 10° C ($\beta = 0,490^\circ/\text{s}$). La température du 2ème pic a été déterminée en décomposant la courbe en pics de Gauss.

Nous avons vérifié que l'émission correspondante était bleue, en interposant devant le photomultiplicateur un filtre wratten bleu n° 48.

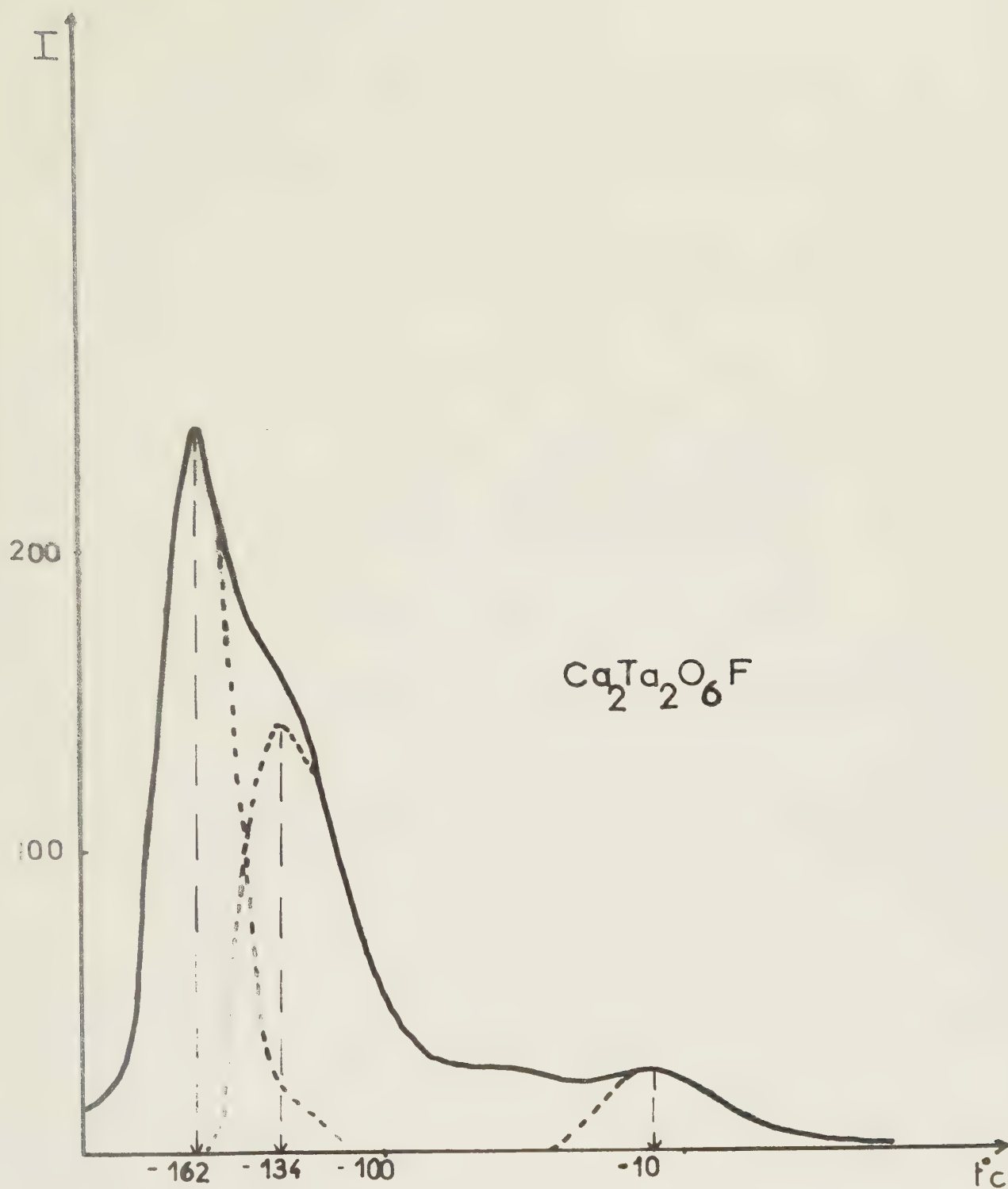


Fig.11 Courbe de Thermoluminescence

En faisant varier la vitesse de chauffage β entre $0,245^\circ$ et $0,96^\circ/\text{s}$, on constate que l'intensité des pics croît et que ceux-ci se déplacent vers les hautes températures lorsque β augmente.

Nous avons déterminé pour chaque pic s et E

TABLEAU III

(	:	:	:	)
(	:	1er PIC	: 2ème PIC	: 3ème PIC
(	:	(-162°)	: (-134°)	: (-10°)
(	-----	-----	-----	)
(	E_{ev}	: 0,063	: 0,072	: 0,170
(	-----	-----	-----	)
(	s	: 21	: 14	: 24
(	:	:	:	)

La valeur moyenne de s pour cette substance est égale à 20.

On peut, à l'aide de cette valeur, calculer les durées de vie des électrons dans les pièges à différentes températures.

$$1^\circ) \text{ pour } t = 293^\circ \text{ K} \quad \tau_1 = 0,60 \text{ s} \quad \tau_2 = 0,9 \text{ s} \\ \tau_3 = 420 \text{ s}$$

$$2^\circ) \text{ pour } t = 194^\circ,5 \text{ K} \quad \tau_1 = 2,2 \quad \tau_2 = 3,8 \\ \tau_3 = 1430 \text{ s}$$

Nous avons cherché à confirmer certains de ces résultats par différentes méthodes de calcul. Grossweiner (15) a établi une expression assez approchée qui ne fait pas intervenir s .

$$E = 1,51 \text{ k} \frac{T_g \cdot T_1}{T_g - T_1}$$

k = constante de Boltzmann

T_g = température du pic de Thermoluminescence

T_1 = température à laquelle la branche ascendante de la courbe de thermoluminescence a atteint une ordonnée égale à la moitié de l'ordonnée du maximum.

Halperin et Braner (16) ont fait une étude de la symétrie des pics de thermoluminescence. Ils en ont déduit des formules donnant les énergies d'activation.

Nous avons effectué ces différents calculs pour le 1er pic de $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$.

La formule de Grossweiner donne $E = 0,1\text{ev}$,
et celle de Halperin et Braner $E = 0,065\text{ev}$.

Nous constatons ainsi que la détermination effectuée par la méthode de Randall et Wilkins fournit un résultat voisin des valeurs trouvées par les deux méthodes ci-dessus.

C) Résultats comparés des expériences de Déclin et de Thermoluminescence.

Si nous comparons les résultats obtenus lors de l'expérience de déclin effectué à $194^{\circ},5\text{ K}$ avec les durées de vie à la même température déduites de la méthode de Randall et Wilkins nous obtenons le tableau IV.

TABLEAU IV

	:	:	:
	:	:	:
	1	2	3
Déclin	1,9 s	3,7 s	
Thermoluminescence	2,2 s	3,8 s	1430 s
	:	:	:

L'examen du tableau montre que les valeurs de τ sont parfaitement concordantes. Un résultat analogue avait été trouvé dans le cas du fluoxyantimoniate de calcium (3) (4). On peut donc en conclure que, d'une part, l'interprétation des résultats à l'aide d'un mécanisme monomoléculaire n'entraîne pas de trop fortes erreurs sur la distribution des pièges et d'autre part, que la précision de la méthode basée sur plusieurs vitesses de chauffage peut être regardée comme satisfaisante.

On voit en outre, que les pièges qui apparaissent dans $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ sont un peu moins profonds (E voisin de 0,1 ev) que ceux trouvés par F. Perret (5) pour $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$.

IV. CONCLUSION.

L'étude optique des réseaux purs des composés $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ et $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ conduit aux conclusions suivantes :

1°) Ces produits, excités par l'ultra-violet de longueur d'onde inférieure à 4000 Å, présentent une fluorescence bleue. Cette émission a été mise en évidence pour la première fois au laboratoire.

2°) Dans les mêmes conditions, le fluoxyantimoniate $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ précédemment étudié émet dans l'orangé. On voit donc que la substitution totale de l'antimoine par du tantale ou du niobium modifie complètement le domaine de l'émission.

3°) Cette fluorescence se produit sans addition d'ion activant. On peut donc supposer par analogie avec les tungstates (10) qu'elle est due à des groupements Ta^{5+} - Oxygène ou Nb^{5+} - Oxygène.

4°) Le déclin de cette émission est relativement ra-

pide. Celui de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$, inférieur à 10^{-4}s , n'a pu être déterminé. $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ possède des pièges assez peu profonds avec des énergies d'activation de l'ordre de 0,1ev. Les résultats de l'étude du déclin et de la thermoluminescence sont en bon accord. Comme pour le fluoxyantimoniate, ils peuvent s'interpréter assez bien à l'aide d'un mécanisme monomoléculaire.

CHAPITRE IV

ETUDE DES RESEAUX SUBSTITUES A L'ANTIMOINE

Nous avons étudié dans ce chapitre, les propriétés optiques d'une gamme de fluoxytantalates et niobates dans lesquels nous avons remplacé une partie des ions Ta^{5+} et Nb^{5+} par des quantités croissantes d'ions Sb^{5+} .

I. Spectres de Réflexion Diffuse.

Les spectres de réflexion diffuse des fluoxyantimoniates niobate et tantalate de calcium pur sont reproduits sur la figure 3. On constate que l'absorption est nettement plus importante pour l'antimoniate que pour les deux autres produits principalement au-dessus de $3000 \text{ \AA}$.

II. Spectres d'excitation.

Rappelons que pour $Ca_2Ta_2O_6F$ et $Ca_2Nb_2O_6F$ nous n'avons pu obtenir de spectres d'excitation.

Si l'on introduit 50 % d'antimoine dans le fluoxyniobate de calcium, il apparaît des bandes d'excitation situées vers 2250 , 3100 et $3700 \text{ \AA}$ (fig 12 courbe 1). Lorsque la teneur en antimoine continue à augmenter, ces bandes subissent un déplacement vers les grandes longueurs d'onde et pour le fluoxyantimoniate pur on ne distingue que les deux premières situées alors à 2350 et $3450 \text{ \AA}$.

On a trouvé des résultats analogues en remplaçant le tantale du fluoxytantalate par de l'antimoine.

III, Spectres d'émission.

Les résultats sont comparables pour les deux séries de produits.

A) Excitation par $\lambda = 2527 \text{ \AA}$.

La figure 13 représente les spectres d'émission à la température de l'azote liquide. On voit que dès l'addition de 25 moles % d'antimoine, l'émission se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Lorsque la concentration est égale à 50 moles %, on distingue trois bandes vers 5850, 6350 et 6850 $\text{\AA}$. Au delà de cette concentration la position de ces bandes orangées précédemment observées (5) reste pratiquement inchangée, seule l'intensité augmente jusqu'au fluoxyantimoniate de calcium pur.

B) Excitation par $\lambda = 3650 \text{ \AA}$

On a vu au chapitre III que sous cette excitation les émissions bleues des fluoxyniobates et tantalates étaient plus faibles. Par contre on sait que le fluoxyantimoniate, dans les mêmes conditions présente une luminescence orangée relativement intense. En substituant progressivement des ions Sb^{5+} aux ions Nb^{5+} ou Ta^{5+} on voit donc apparaître, l'émission orangée du fluoxyantimoniate, d'abord faible (25 à 50 moles % Sb) puis plus intense (figure 14).

IV. Thermoluminescence.

1°) Passage de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ à $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ (fig 15)

Lorsque le niobate contient 25 moles % d'antimoine, On constate l'apparition d'un pic vers -120°C . L'intensité de ce pic augmente et son maximum se déplace vers les températures

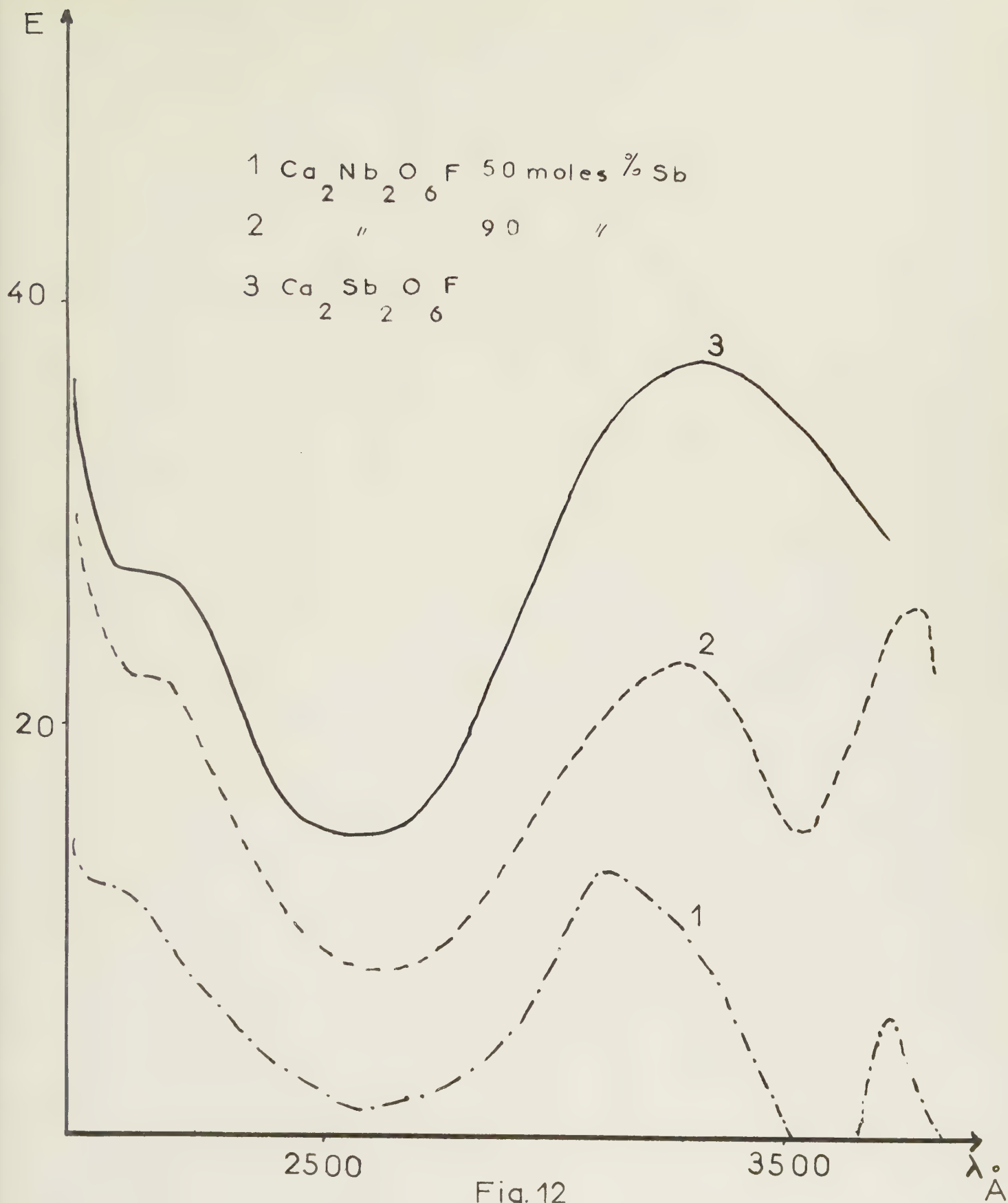


Fig.12

Spectres d'excitation

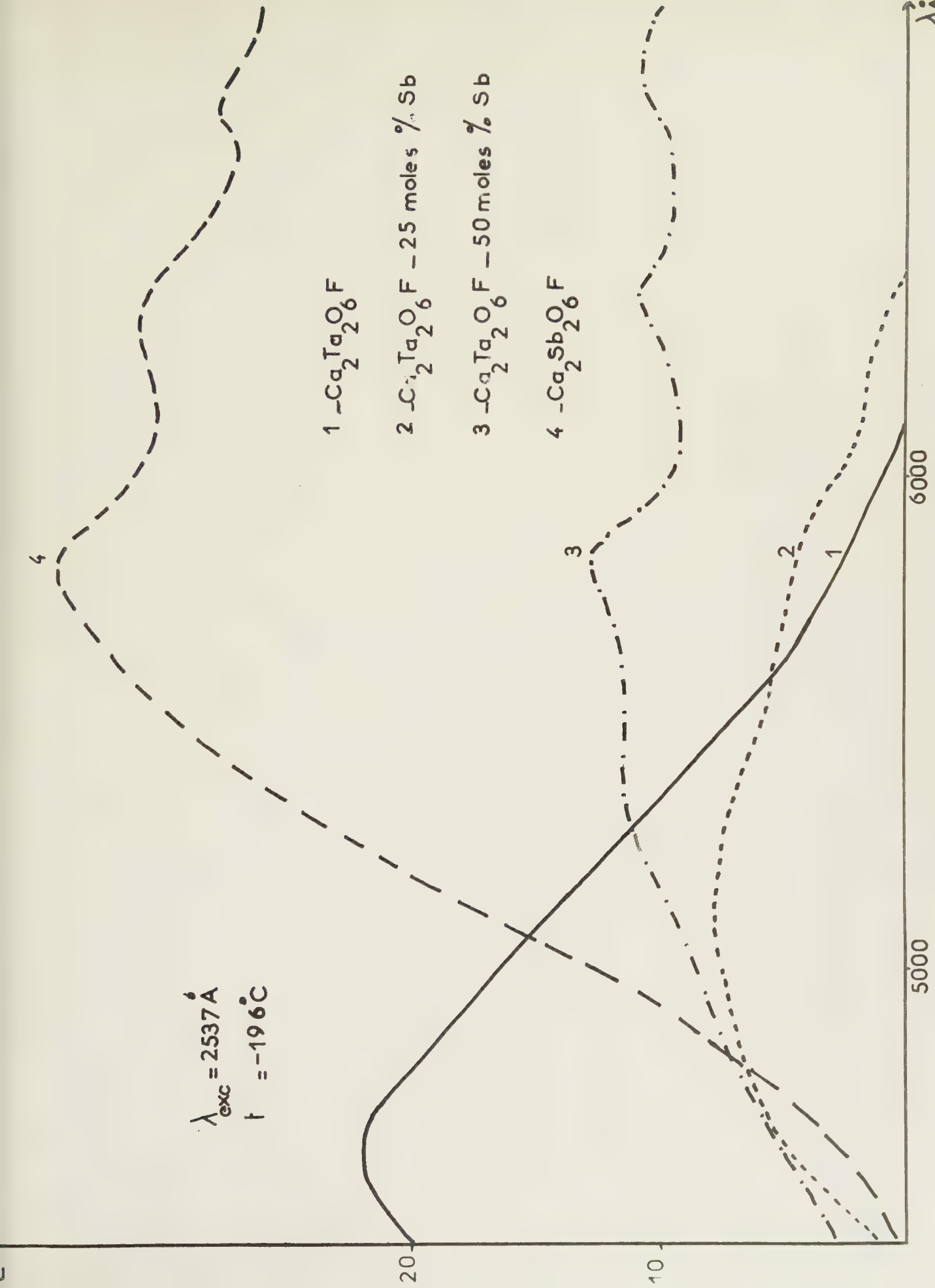


Fig.13 Spectres d'émission

$\lambda_{\text{exc}} = 3650 \text{ \AA}$
 $T = +20^\circ \text{C}$

1 - $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$

2 - $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ -25 moles %Sb

3 - $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ -50 moles %Sb

4 - $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$

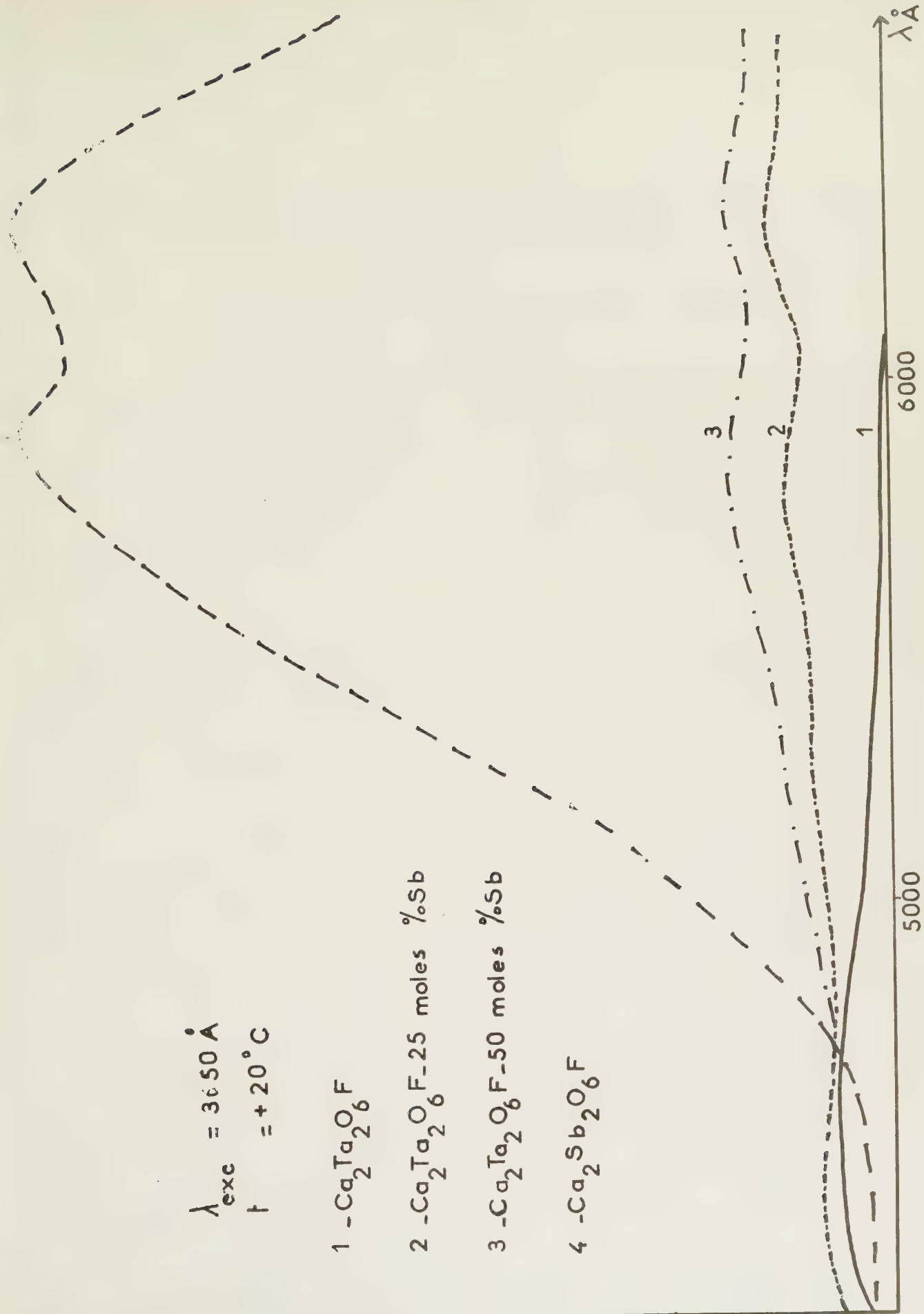


Fig.14 Spectres d'émission

élevées quand on augmente la teneur en antimoine. Le fluoxyantimoniate pur possède un pic principal à -105°C .

2° Passage de $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ à $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ (fig 16)

Le pic principal du fluoxytantalate situé à -160°C diminue d'intensité lorsqu'on substitue au tantale 25 moles % d'antimoine. Pour de plus fortes teneurs (fig 16 courbe 3) ce maximum se déplace nettement vers les températures élevées. Le pic de la fluoromeite est situé à -105°C , son intensité est beaucoup plus faible que celle du pic du fluoxytantalate de calcium.

En résumé lorsqu'on passe du tantalate à l'antimoniate, la profondeur moyenne des pièges devient plus grande mais leur nombre ou leur peuplement diminue.

V. Conclusion.

En résumé, lorsqu'on substitue des quantités croissantes d'ions Sb^{5+} aux ions Nb^{5+} et Ta^{5+} dans le fluoxyniobate ou dans le fluoxytantalate de calcium on constate que le produit obtenu est encore fluorescent mais que l'émission est située dans un domaine spectral différent.

Les fluoxyniobate et tantalate émettent dans le bleu et principalement à basse température alors que la fluorescence du fluoxyantimoniate est orangée et s'observe jusqu'à $100-200^{\circ}\text{C}$. Il semble que pour les trois composés oxyfluorés de l'antimoine du niobium et du tantale, de structure identique, l'émission soit due à des groupements anioniques du type $(\text{Sb}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+})-\text{oxygène}$.

Une autre analogie entre ces composés apparaît

lorsqu'on compare l'émission des composés fluorés $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$, $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ avec les composés oxygénés correspondants antimoniates, tantalates et niobates.

Ces derniers comme l'ont montré F. Perret ⁽⁵⁾ pour les antimoniates et Wachtel ⁽⁹⁾ pour les niobates et tantalates ne sont excités que par la radiation $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. Leurs homologues fluorés, au contraire sont excités à la fois par 2537 et 3650 $\text{\AA}$. Il semble donc se confirmer, comme l'avait suggéré F. Perret ⁽⁵⁾ qu'en présence de fluor les groupements métal +5-oxygène soient modifiés puisque le centre ainsi constitué devient excitable par $\lambda = 3650 \text{ \AA}$. Il en résulterait soit une modification de la nature des centres eux-mêmes qui dans les composés fluorés comprendraient l'ion M^{+5} et les ions voisins d'oxygène et de fluor soit une accumulation notable de charges autour du centre (charges + en excès dans la composition $\text{Ca}_2\text{M}_2\text{O}_6\text{F}$).

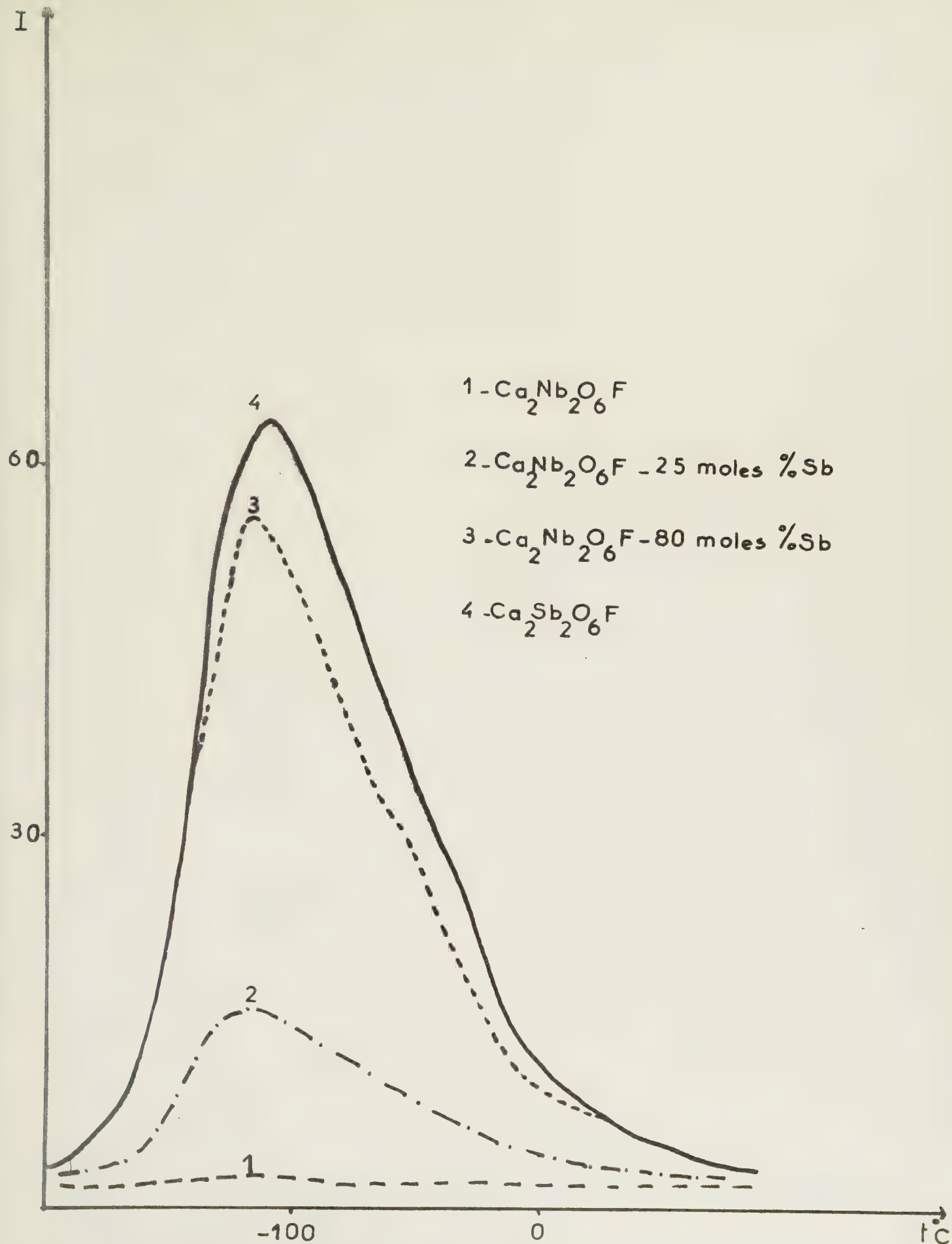


Fig. 15 Courbes de Thermoluminescence

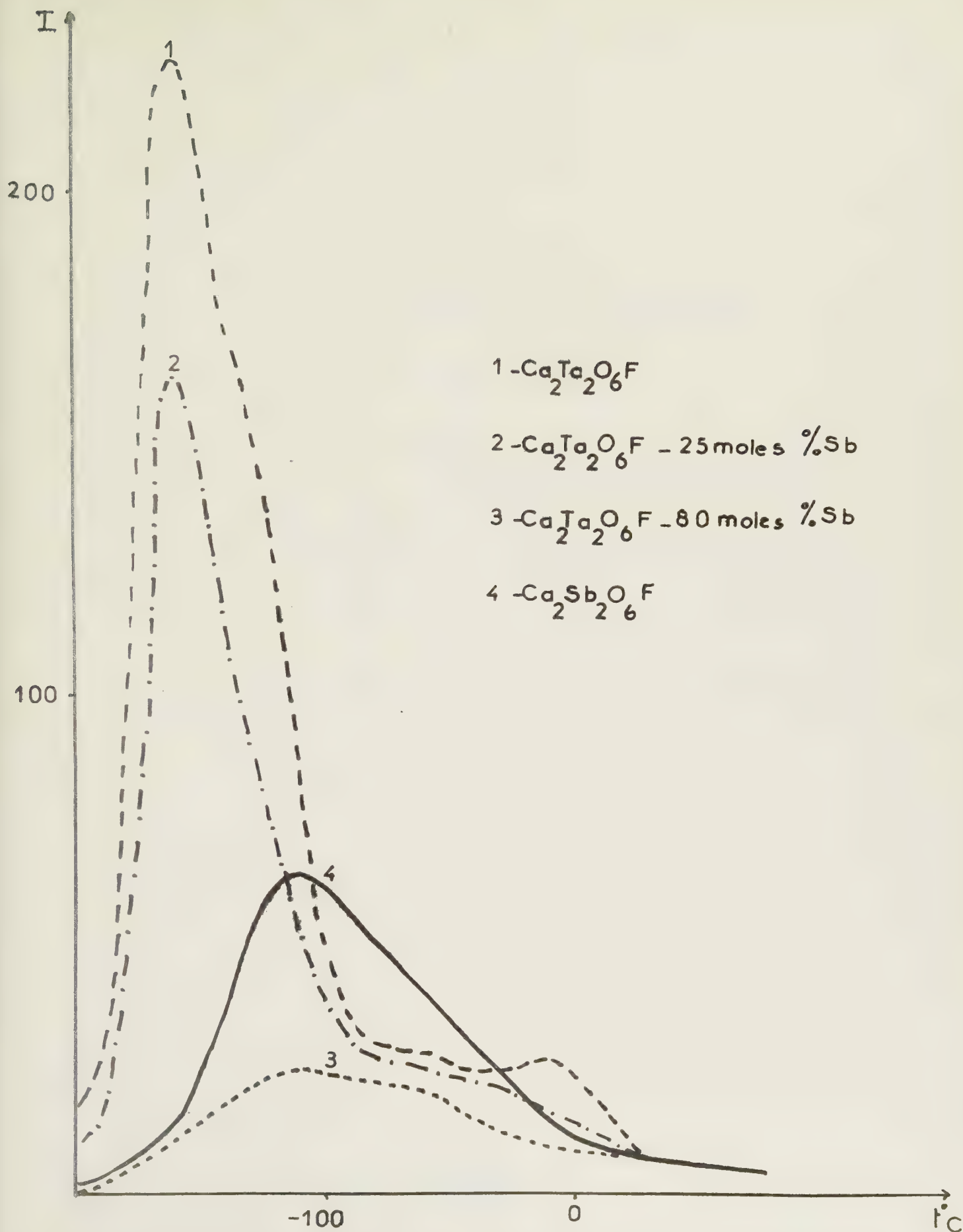


Fig. 16 Courbes de Thermoluminescence

CHAPITRE V

ETUDE DES RESEAUX ACTIVES PAR LE SAMARIUM

Fluoxytantalate de calcium (17)

Activé par le samarium, ce produit présente sous excitation ultra-violette une fluorescence orangée plus ou moins intense suivant la teneur en activateur, qui peut varier entre 0,46 et 46 moles %. Des dosages de Sm effectués au laboratoire par spectrophotométrie de flamme ⁽¹⁸⁾ ont montré que les teneurs en Sm introduites au cours des préparations se retrouvent après calcination lorsque la durée de celle-ci n'exède pas 1 h.

Les proportions indiquées, qui peuvent paraître importantes, sont donc effectivement présentes dans le réseau,

I. SPECTRES DE REFLEXION DIFFUSE.

On voit sur l'enregistrement n° 2 de la figure 17 que le samarium provoque l'apparition de bandes d'absorption de longueurs d'onde supérieures à 3400 Å.

La plus intense est située à 4050 Å, les autres, plus faibles, vers 3450, 3650, 3750 et 4200 Å. Ces bandes sont dues à l'ion samarium trivalent. On les retrouve en effet dans d'autres phosphors comme les tungstates activés par le samarium. Kröger ⁽¹⁰⁾, en particulier, a constaté l'existence des bandes d'absorption à 3650 et 4050 Å.

II. SPECTRES D'EXCITATION.

Ils sont représentés sur la figure 18. On observe la présence de : deux bandes principales situées à 2400 et 4050 Å (produit à 9,2 moles %)

- cinq bandes secondaires de longueurs d'onde 3000, 3450, 3650, 3770 et 4200 Å.

La comparaison des figures 17 et 18 montre que les bandes du spectre d'excitation apparaissent sur le spectre d'absorption correspondant sauf celles de courtes longueurs d'onde qui ne peuvent être résolues dans la large bande d'absorption du fluoxytantalate. Le maximum $\lambda = 4050 \text{ Å}$ est également visible dans le spectre d'excitation de l'arséniat de bismuth activé par Sm^{3+} , étudié par Sekine et Kotera (19).

En examinant l'influence de la concentration en activant sur les spectres d'excitation, nous avons constaté que toutes les bandes passent par un maximum d'intensité pour une teneur en samarium de 9,2 moles %.

En résumé les produits activés au samarium possèdent deux bandes importantes d'excitation :

1°) $\lambda = 2400 \text{ Å}$, bande située dans le domaine d'absorption propre du réseau.

2°) $\lambda = 4050 \text{ Å}$, qui correspond à l'absorption caractéristique de l'ion Sm^{3+} .

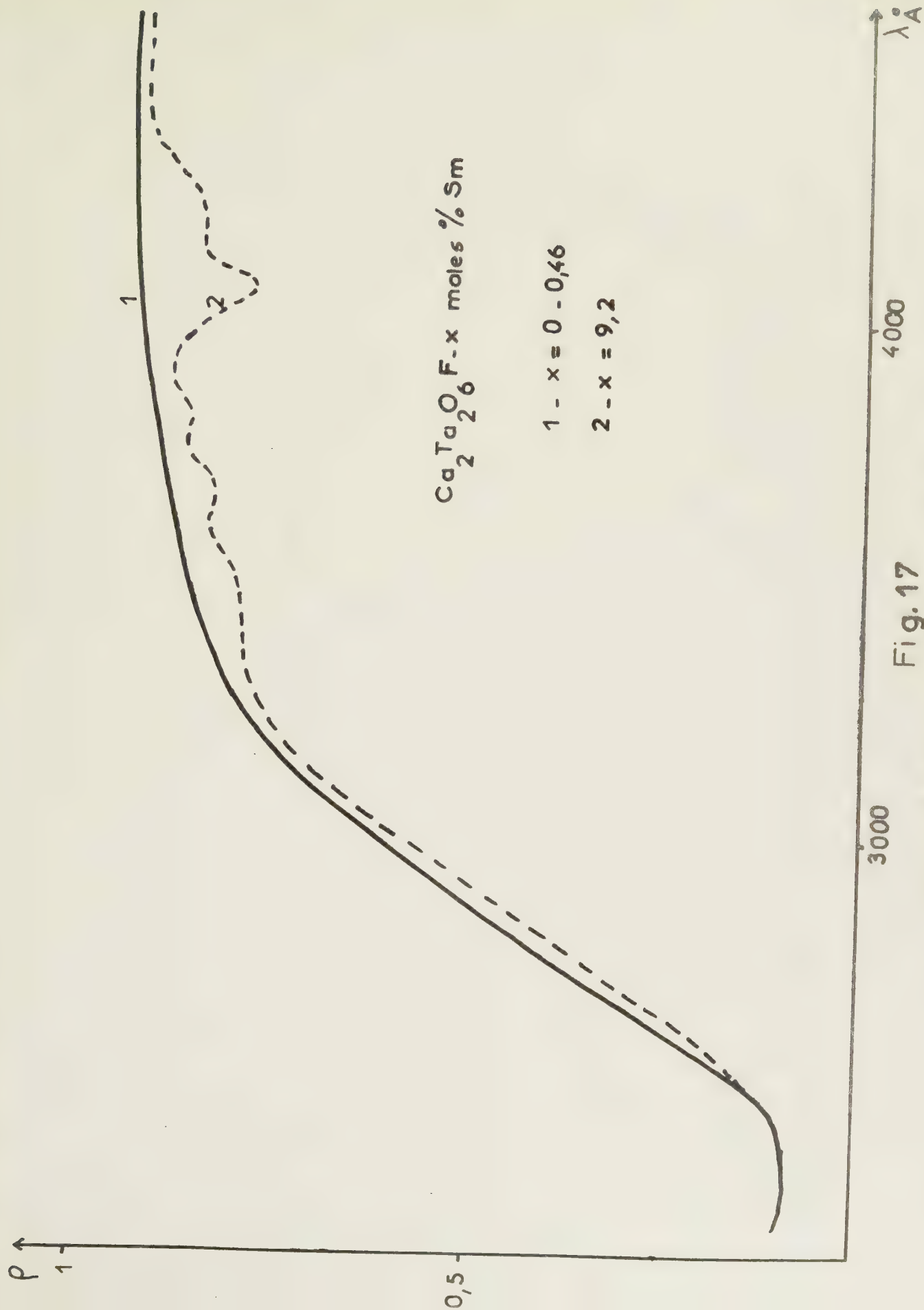


Fig. 17

Spectres de Réflexion Diffuse



Fig. 18

Spectres d'excitation

III. SPECTRES D'EMISSION.

A) Excitation du réseau par la radiation $\lambda = 2537 \text{ \AA}$.

a) Influence de la concentration en samarium.

Les spectres relevés à -196°C pour plusieurs teneurs en activant, sont représentés sur la figure 19, on constate la présence, à côté de la bande bleue du réseau, des raies orangées caractéristiques de l'ion Sm^{3+} . On sait en effet que dans le groupe des terres rares les électrons responsables des transitions radiatives, se trouvent appartenir à une couche électronique interne (couche 4f) entourée d'une couche complète (celle du xénon avec 2 électrons s et 6 électrons p) qui la protège des perturbations venant du réseau ; les niveaux d'énergie correspondants restent discrets et le spectre résultant est un spectre de raies.

Lorsque la concentration en samarium croît on observe :

1°) un déplacement du maximum de la bande bleue de 4550 à 4850 $\text{\AA}$ (fig 19) et surtout une diminution de cette émission dès l'addition de petites quantités d'activant. (fig 20 A)

2°) L'apparition d'un spectre de raies dont la position reste fixe (tableau V) mais dont l'intensité passe par un maximum pour la teneur 9,2 moles % de Sm (fig 20 B)

TABLEAU V

(	0	0	0	0	0	0	)	
(	λ	5530	5780	5950	6110	6280	6580	)
(	0	0	0	0	0	0	)	

Les longueurs d'onde des raies sont en bon accord

avec celles trouvées par F. Perret (5) sur $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ et par nous-même sur $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ (voir plus loin tableau VIII).

b) Influence de la température.

Les spectres obtenus pour le composé le plus luminescent (9,2 moles % de Sm) sont représentés figure 21 à deux températures.

Lorsqu'on réchauffe, à partir de -196°C les différents produits activés par des teneurs variables en samarium on constate :

1°) que l'émission bleue ($\lambda = 4600 \text{ \AA}$) diminue pour s'éteindre à 20°C et ceci quelle que soit la concentration en samarium (fig 22). En effet si l'on rapporte à 100 l'ordonnée maximale de chacune des courbes de cette figure, on obtient aux erreurs d'expérience près, une seule et même courbe qui est aussi celle du fluoxytantalate de calcium pur. L'extinction thermique de l'émission n'est donc pas affectée par l'addition de samarium.

2°) que l'intensité des raies orangées ($\lambda = 5780 \text{ \AA}$ et $\lambda = 6110 \text{ \AA}$) passe par un maximum et s'annule vers 300°C . La position de ce maximum se déplace de $+18^\circ\text{C}$ pour le produit à 0,46 moles % à $+50^\circ\text{C}$ pour le produit à 32,2 moles % (fig 23), mais cette variation est loin d'être linéaire ; elle est surtout notable pour les concentrations élevées en activant ($>18,4$ moles %)

La résolution des raies est meilleure à basse température mais les différents pics n'ont pu être séparés nettement même en employant des fentes du monochromateur très étroites. Ce fait est sans doute dû au manque de symétrie du champ cristallin au voisinage de l'ion activant par suite d'un mau-

$\lambda_{\text{exc}} = 2537 \text{ \AA}$
 $T = -196^\circ \text{C}$

$\text{CaTa}_2\text{O}_7 \cdot x \text{ moles \% Sm}$

1 - x = 4,6

2 - x = 9,2

3 - x = 32,2



0000

5000

Fig.19 Spectres d'émission

$$\lambda_{\text{exc}} = 2537 \text{ \AA} - T = -196^{\circ}\text{C}$$

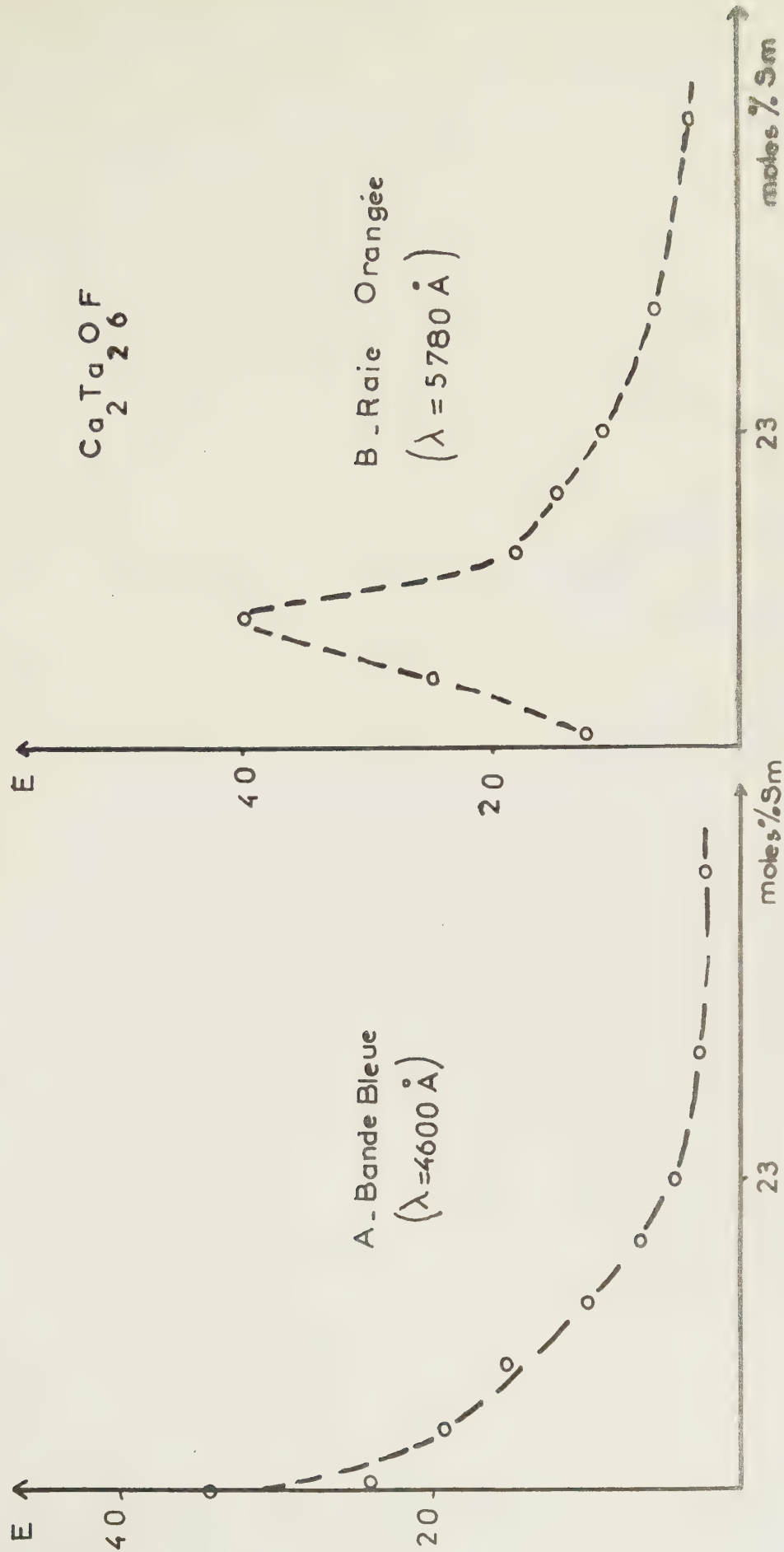


Fig. 20

Variation de l'émission avec la concentration en Samarium

$\lambda_{\text{exc}} = 2537 \text{ \AA}$

$\text{CaTaO}_6 \cdot 9,2 \text{ moles \% Sm}$

1. $T = -196^\circ\text{C}$

2. $T = +20^\circ\text{C}$

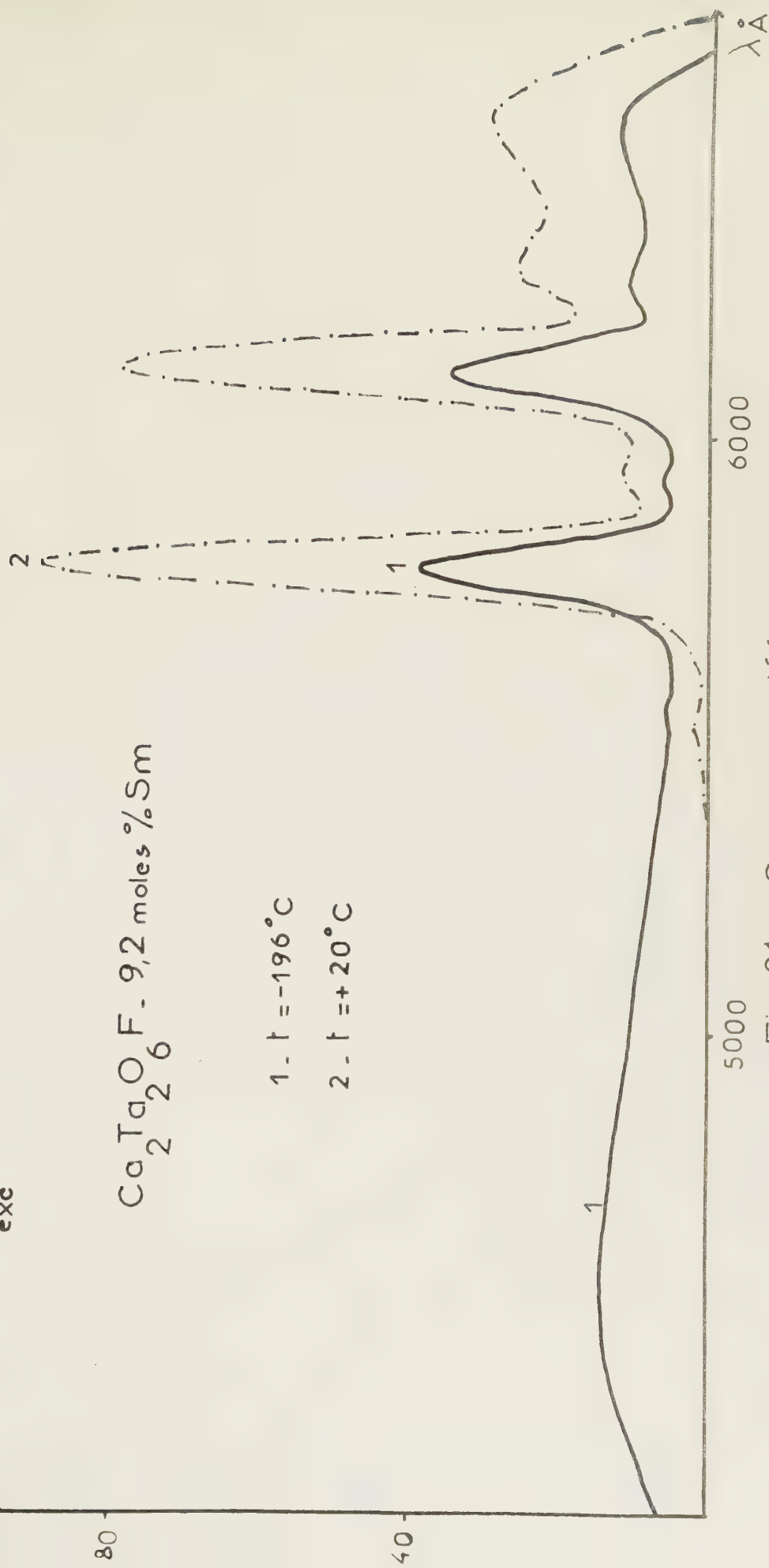


Fig.21 Spectres d'émission

$$\lambda_{exc} = 2537 \text{ \AA}$$

Bande Bleue
($\lambda = 4600 \text{ \AA}$)

$\text{Ca}_2\text{T}_{a_2}\text{O}_6\text{F}_{-x}$ moles % Sm

- 1 - $x = 0$
- 2 - $x = 0,46$
- 3 - $x = 4,6$
- 4 - $x = 9,2$
- 5 - $x = 18,4$
- 6 - $x = 32,2$

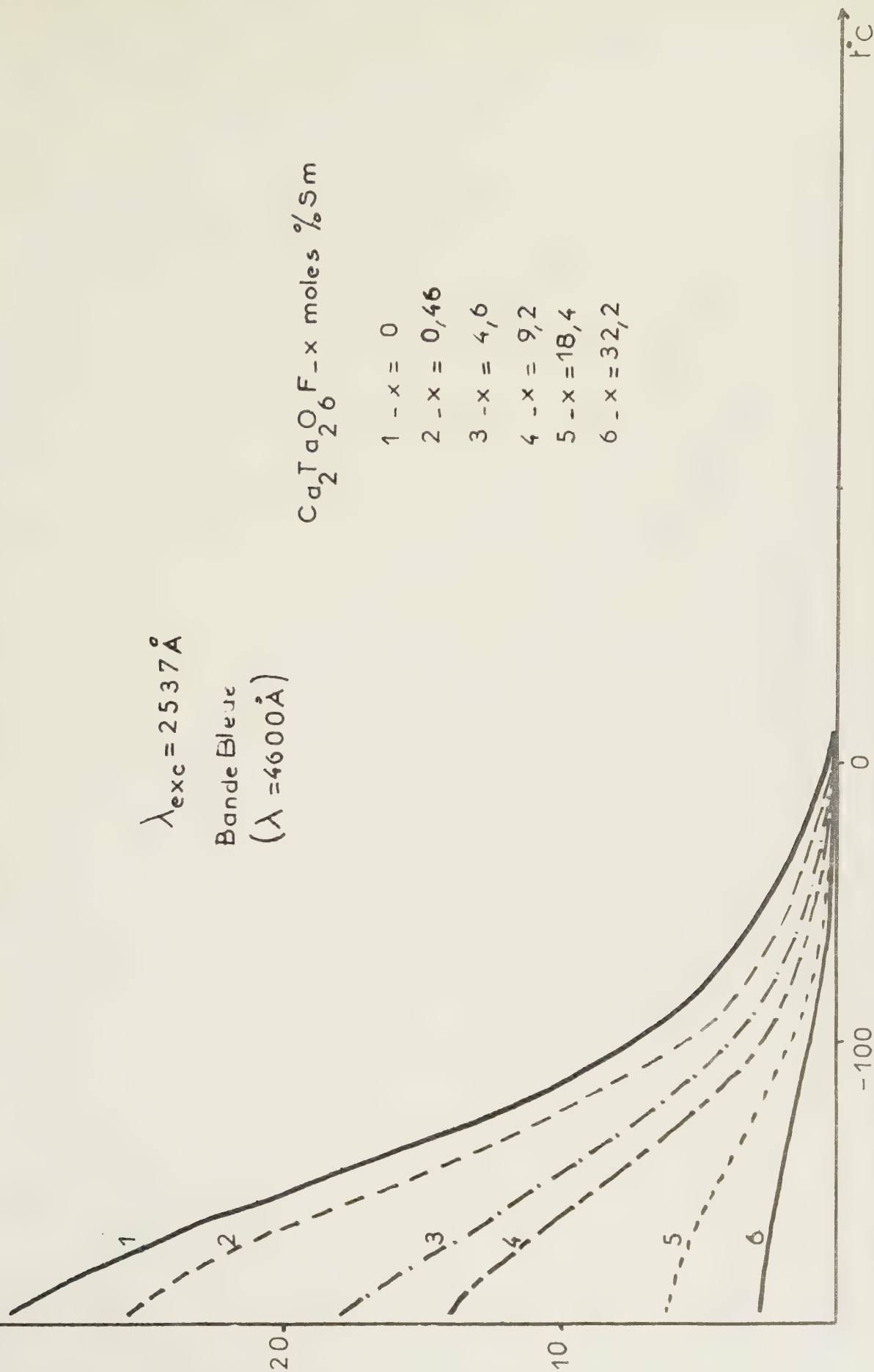


Fig. 22 Variation de l'émission avec la température

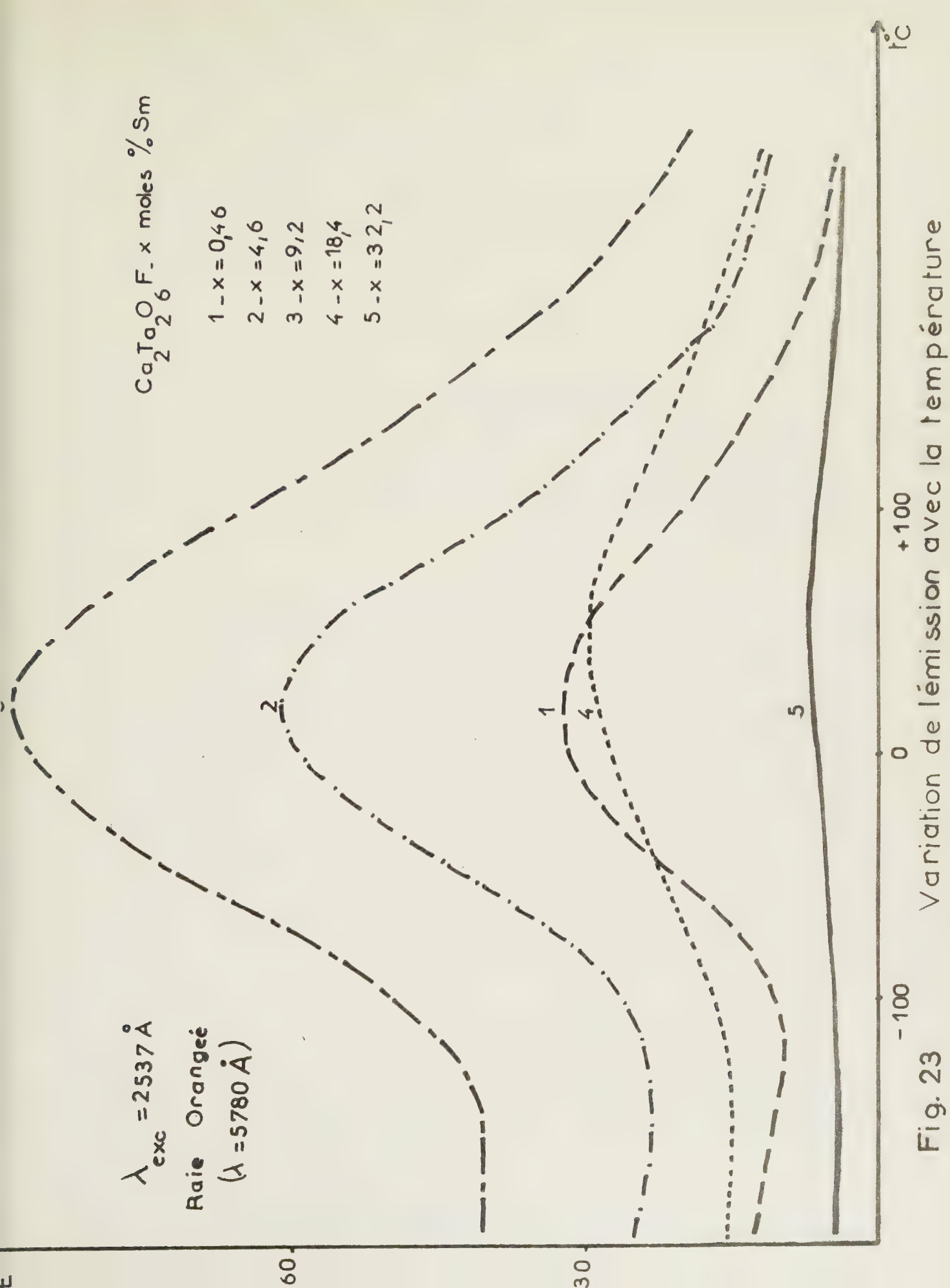


Fig. 23

vais état cristallin du produit, de la répartition désordonnée de Sm dans le réseau ou du manque de symétrie du site occupé par le samarium.

B) Excitation par $\lambda = 4047 \text{ \AA}$

a) Intérêt d'une telle excitation.

Comme les produits étudiés présentent à $4050 \text{ \AA}$ une bande d'excitation caractéristique de l'ion Sm^{3+} , relativement intense, il était intéressant d'étudier l'émission sous cette excitation d'autant plus que le réseau n'absorbe pratiquement pas dans ce domaine.

b) Appareillage

Le schéma du montage est représenté ci-dessous : nous avons utilisé comme source excitatrice une lampe à vapeur de mercure (type MA 125) devant laquelle nous avons interposé un filtre interférentiel (F_1) et un filtre bleu (F_2) (wratten n° 48) isolant la raie $\lambda = 4047 \text{ \AA}$ du mercure. Pour obtenir un flux émis mesurable nous avons dû opérer non par réflexion mais par transmission, en déposant une couche mince de notre substance sur un disque de verre.



Entre ce dernier et le monochromateur (type Bausch et Lomb à réseau) nous avons interposé un filtre orangé F_3 dans le but d'éliminer la lumière diffusée. Le récepteur (PM) était un photomultiplicateur 9558 B à photocathode trialkaline très sensible dans le rouge.

c) Résultats obtenus.

Le spectre obtenu dans ces conditions est représenté

figure 24, Nous retrouvons les trois raies principales mentionnées plus haut. Leurs longueurs d'onde sont respectivement ici 5775, 6100 et 6550 Å. On doit donc considérer qu'elles sont inchangées étant donné la précision des mesures qui est ici assez faible.

C) Excitation par la radiation $\lambda = 3650 \text{ Å}$.

L'excitation par cette longueur d'onde présente moins d'intérêt. En effet cette radiation est située dans un domaine du spectre où l'absorption du réseau et celle des centres Sm^{+3} sont faibles,

a) Résultats généraux.

La figure 25 représente le spectre d'émission du produit contenant 9,2 moles % Sm.

Nous constatons :

- que la bande bleue du fluoxytantalate pur est conservée et qu'elle apparaît à 20° et à - 196° à des longueurs d'onde inchangées.

- que les raies orangées du samarium se retrouvent à peu près aux mêmes longueurs d'onde que sous excitation par $\lambda = 2537 \text{ Å}$.

Si nous comparons les raies orangées sous les deux excitations 2537 et 3650 Å, nous distinguons trois différences (fig 24, 25, et 26)

1°) L'intensité relative des raies du samarium par rapport à l'émission bleue est nettement plus faible sous excitation par 3650 Å qu'en excitant par la raie 2537 Å.

2°) La variation d'intensité de ces raies entre

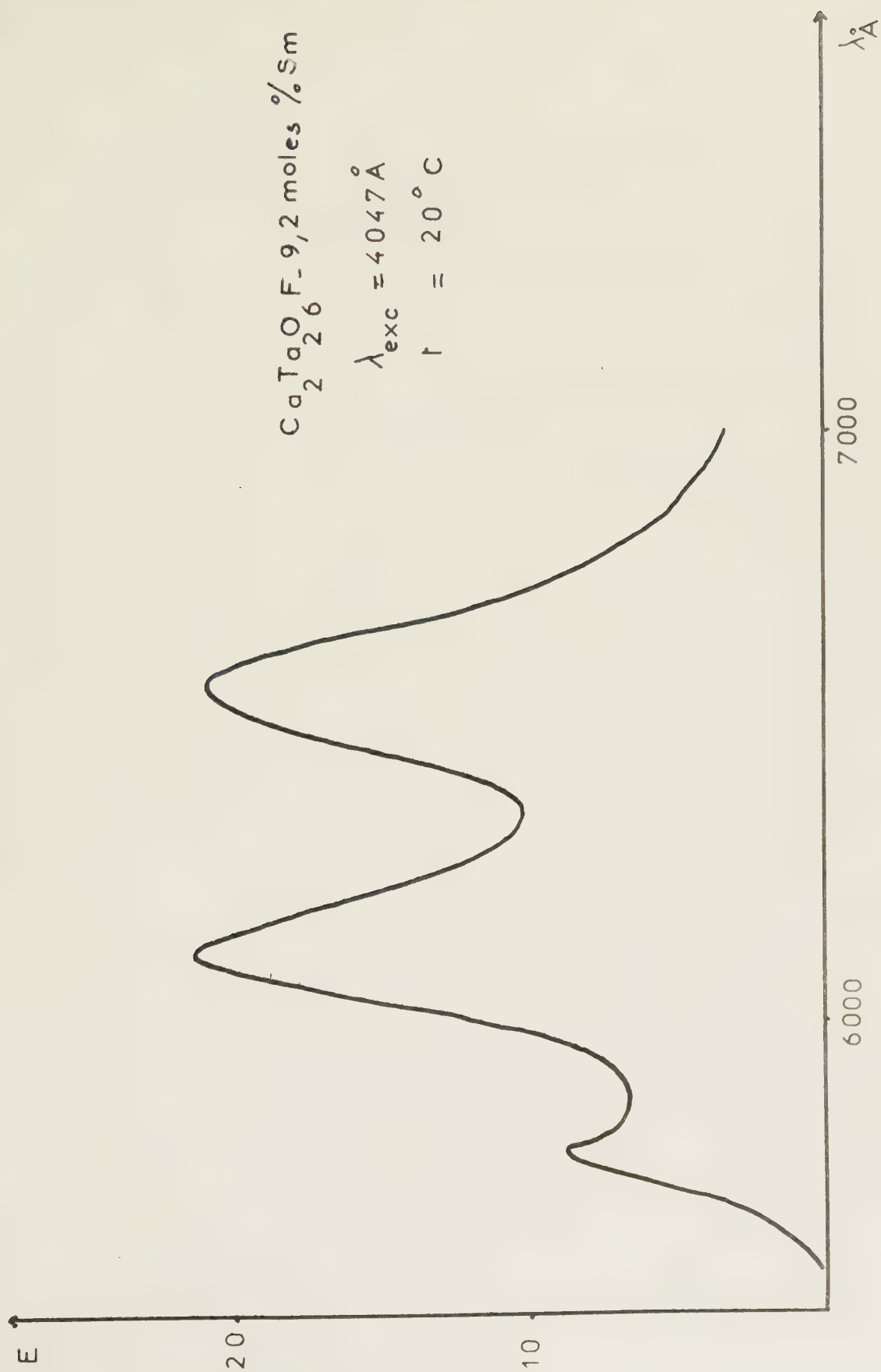


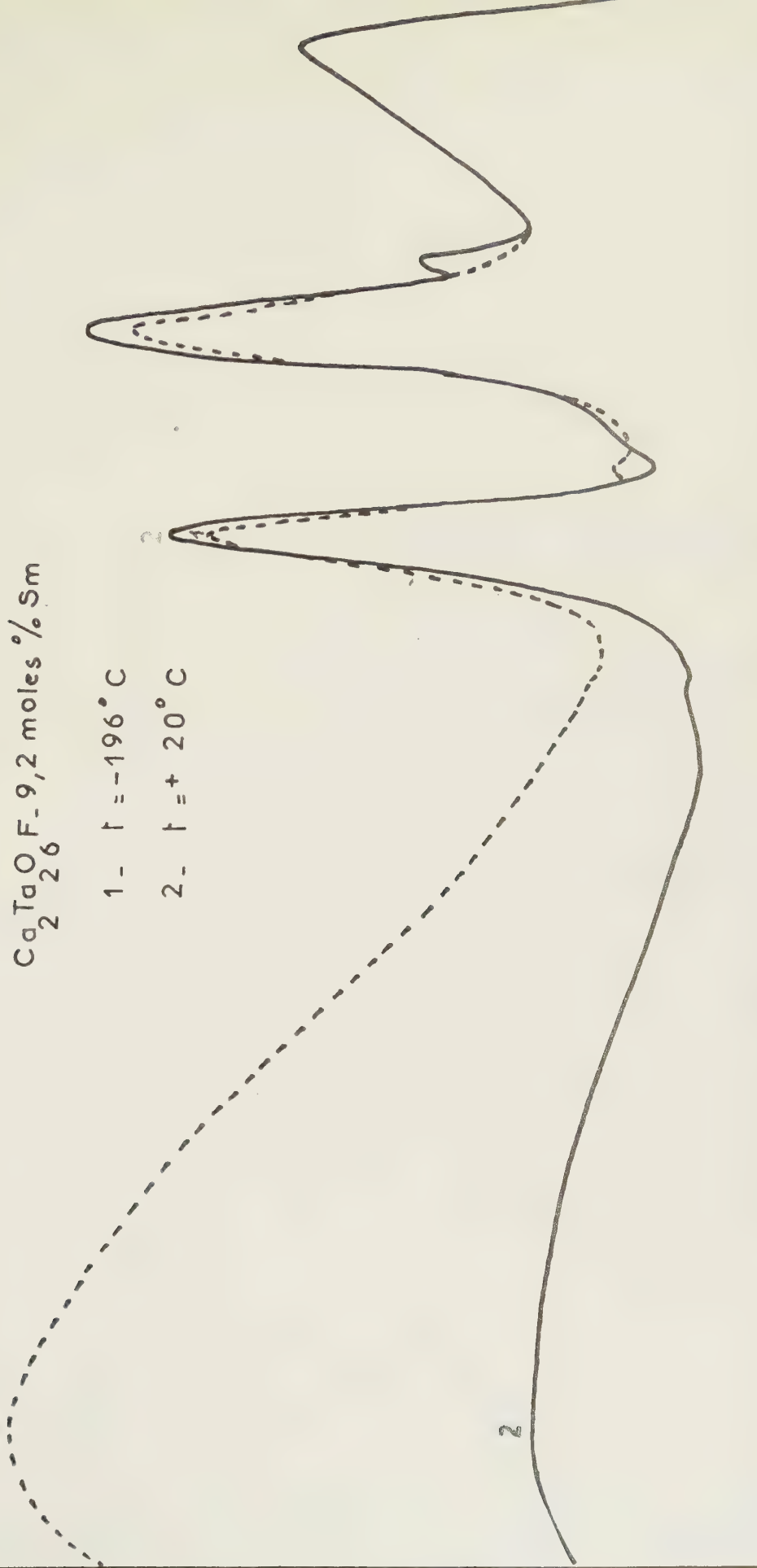
Fig. 24 Spectre d'émission

$\lambda_{\text{exc}} = 3650 \text{ \AA}$

$\text{CaTaO}_2\text{F}_{0.9}$, 2 moles % Sm

1- $T = -196^\circ \text{C}$

2- $T = +20^\circ \text{C}$



5000

6000

Å

Fig. 25 Spectres d'émission

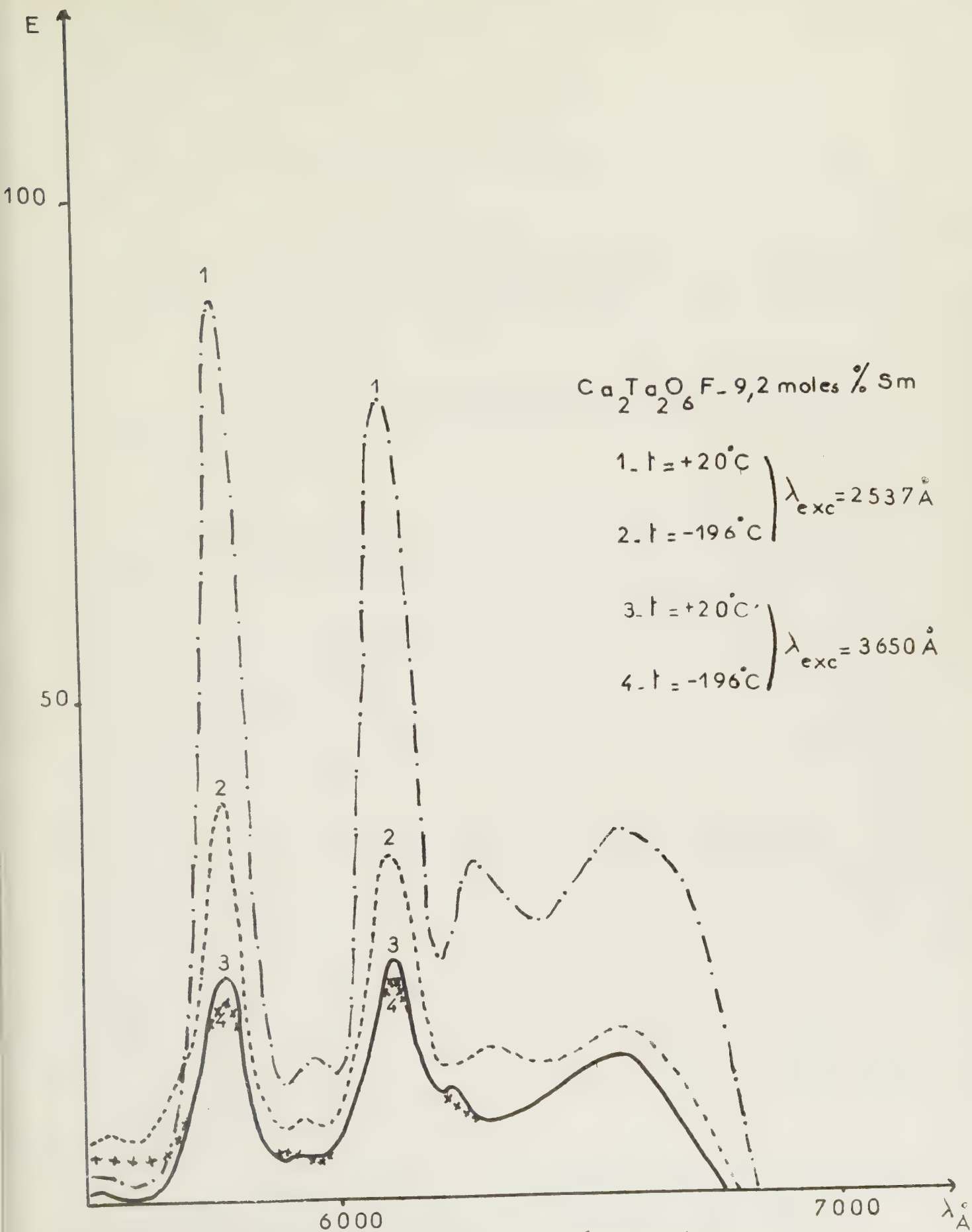


Fig. 26 Spectres d'émission

- 196°C et + 20°C est beaucoup moins forte sous excitation par $\lambda = 3650 \text{ Å}$

3°) Si l'intensité de la raie 6110 Å est prise comme référence, celle de la raie 5780 Å a diminué, alors qu'au contraire celle de 6550 Å a augmenté.

b) Variation de l'émission avec la teneur en samarium.

Lorsqu'on augmente la concentration en samarium, on observe les faits suivants.

1°) La position des raies demeure la même (fig 27) mais l'intensité des deux raies 6110 et 5780 Å passe par deux maximums peu accentués pour 9,2 et 18,4 moles % (fig 28 A)

2°) La position du maximum de la bande bleue ne varie pas mais son intensité est maximale pour 23 moles % de samarium (fig 28 B). Rappelons qu'avec $\lambda_{\text{excit}} = 2537 \text{ Å}$, l'introduction de samarium fait décroître régulièrement l'intensité de cette fluorescence bleue.

c) Variation de l'émission avec la température.

La figure 29 représente les variations de l'émission pour le produit contenant 9,2 moles %. En comparant avec la figure 8 on constate que la variation de l'intensité de la bande bleue présente le même aspect que celle du produit sans samarium, c'est à dire une diminution progressive de l'intensité jusque vers - 40°C puis à partir de cette température une diminution beaucoup plus lente. Quant à l'intensité des raies orangées elle semble passer par un maximum peu accusé à la température ordinaire.

Lorsqu'on élève la concentration en samarium au dessus de 9,2 moles %, on observe des phénomènes identiques, le

maximum d'intensité de la bande orangée devenant de moins en moins distinct.

En résumé on retrouve à peu près les mêmes résultats que sous excitation par $\lambda = 2537 \text{ Å}$, sauf en ce qui concerne la variation de l'émission bleue avec le titre en samarium. Cependant les résultats obtenus sont beaucoup moins nets.

Comparaison de l'émission du samarium sous diverses excitations.

Lorsqu'on compare les intensités relatives $\frac{I}{I_{470}}$ des raies du samarium sous les trois excitations 2537, 3650 et 4047 Å (tableau VI et fig 30), on constate que l'intensité de la raie 5780 Å diminue notablement alors que celle de la raie $\lambda = 6550 \text{ Å}$ augmente.

TABLEAU VI

(	LONGUEURS D'ONDE EMISES	:	5780 Å	:	6110 Å	:	6550 Å	)
(	$\frac{I}{I_{470}}$ pour λ excit = 2537 Å	:	100	:	90	:	33	)
(	$\frac{I}{I_{470}}$ pour λ excit = 3650 Å	:	90	:	100	:	68	)
(	$\frac{I}{I_{470}}$ Pour λ excit = 4047 Å	:	40	:	100	:	95	)
(		:		:		:		)

Les variations relatives d'intensité constatées pourraient s'expliquer en admettant que, suivant la radiation excitatrice, l'ion Sm^{3+} est excité de façon sélective à des niveaux supérieurs différents ; dans ce cas les variations d'intensité observées devraient être attribuées aux différences de probabilité des transitions entre chacun de ces états excités et

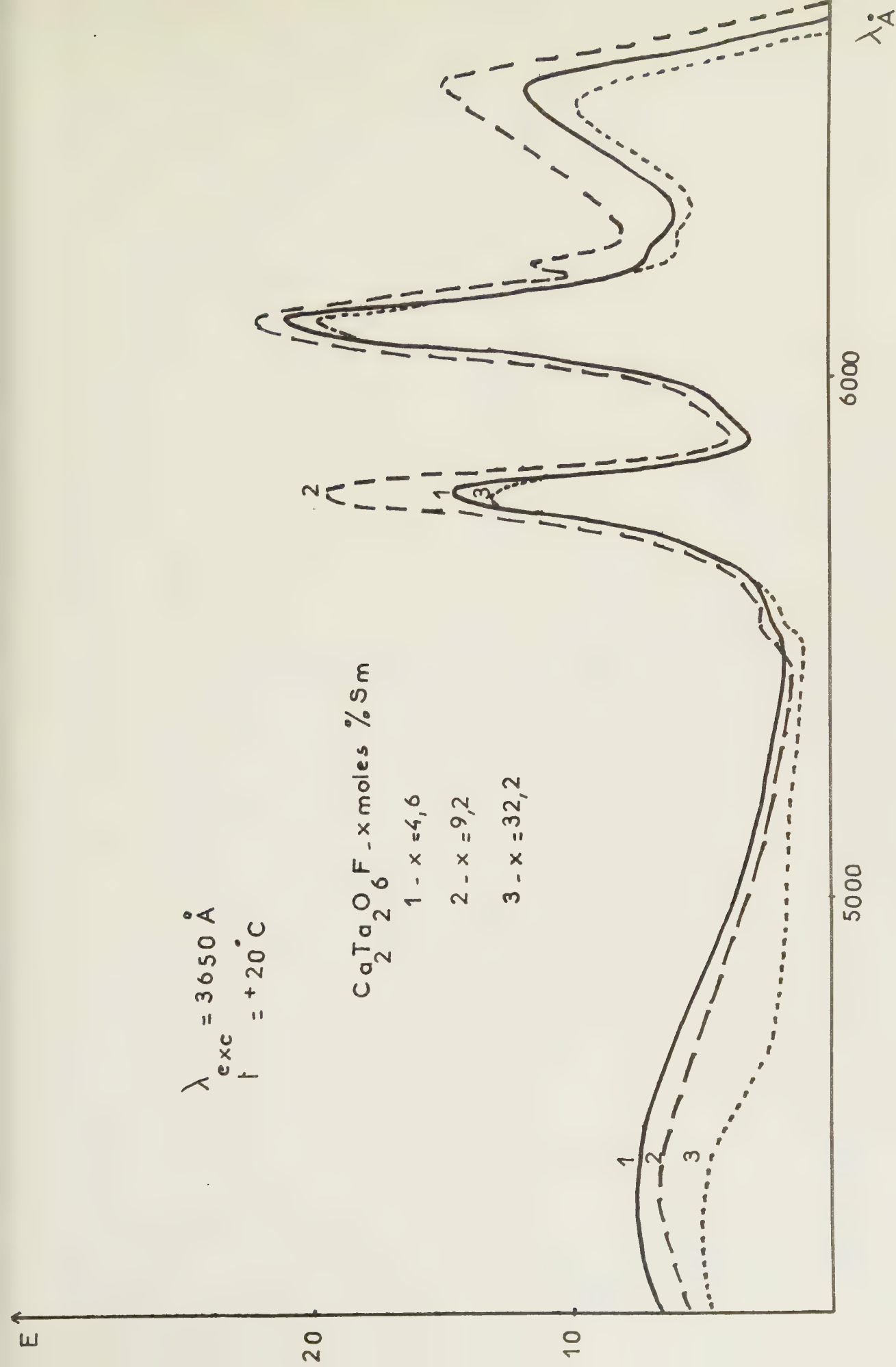


Fig.27 Spectres d'émission

$$\lambda_{exc} = 3650 \text{ \AA} - T = +20^{\circ}\text{C}$$

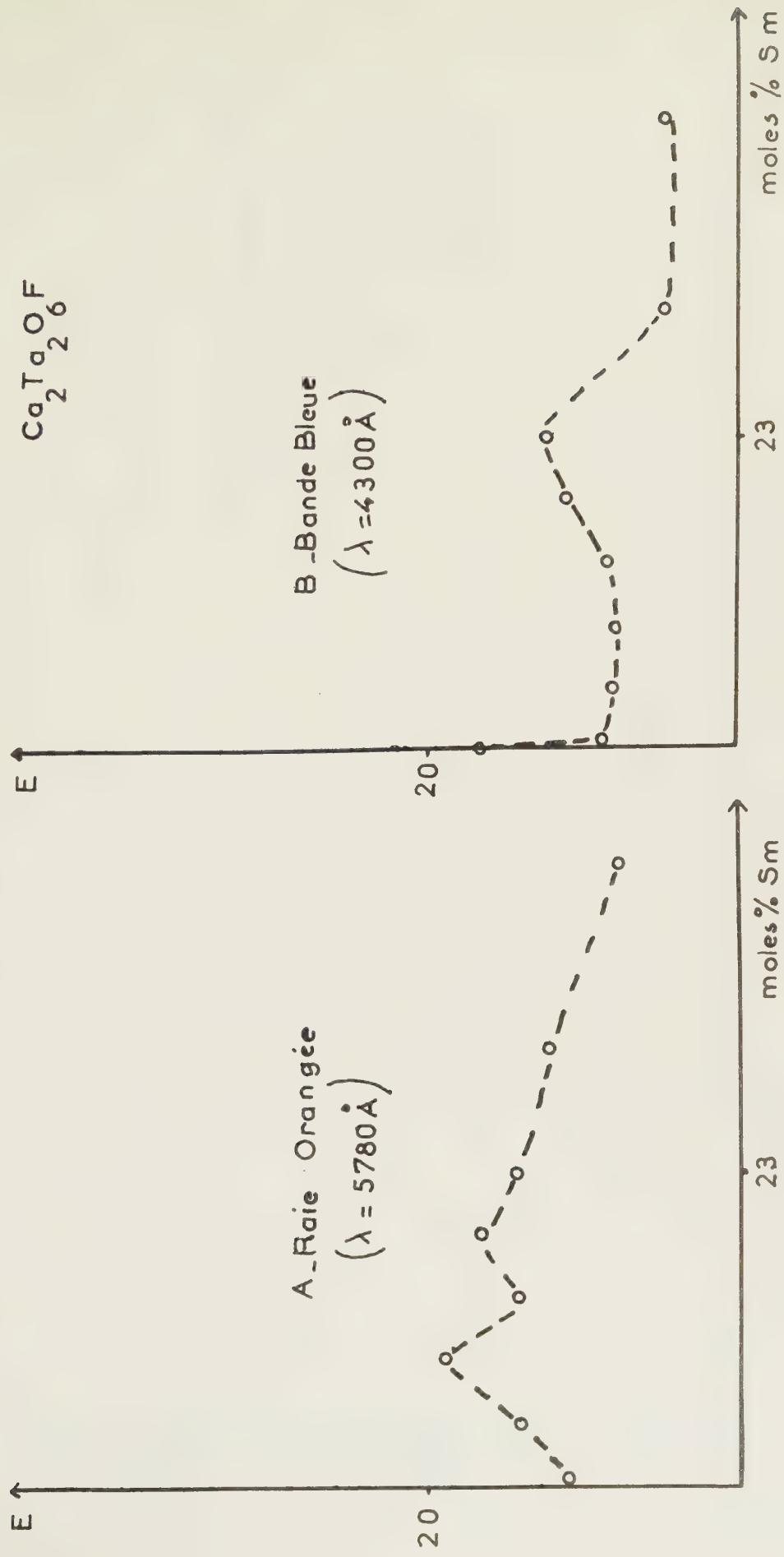


Fig.28 Variation de l'émission avec la concentration en Samarium

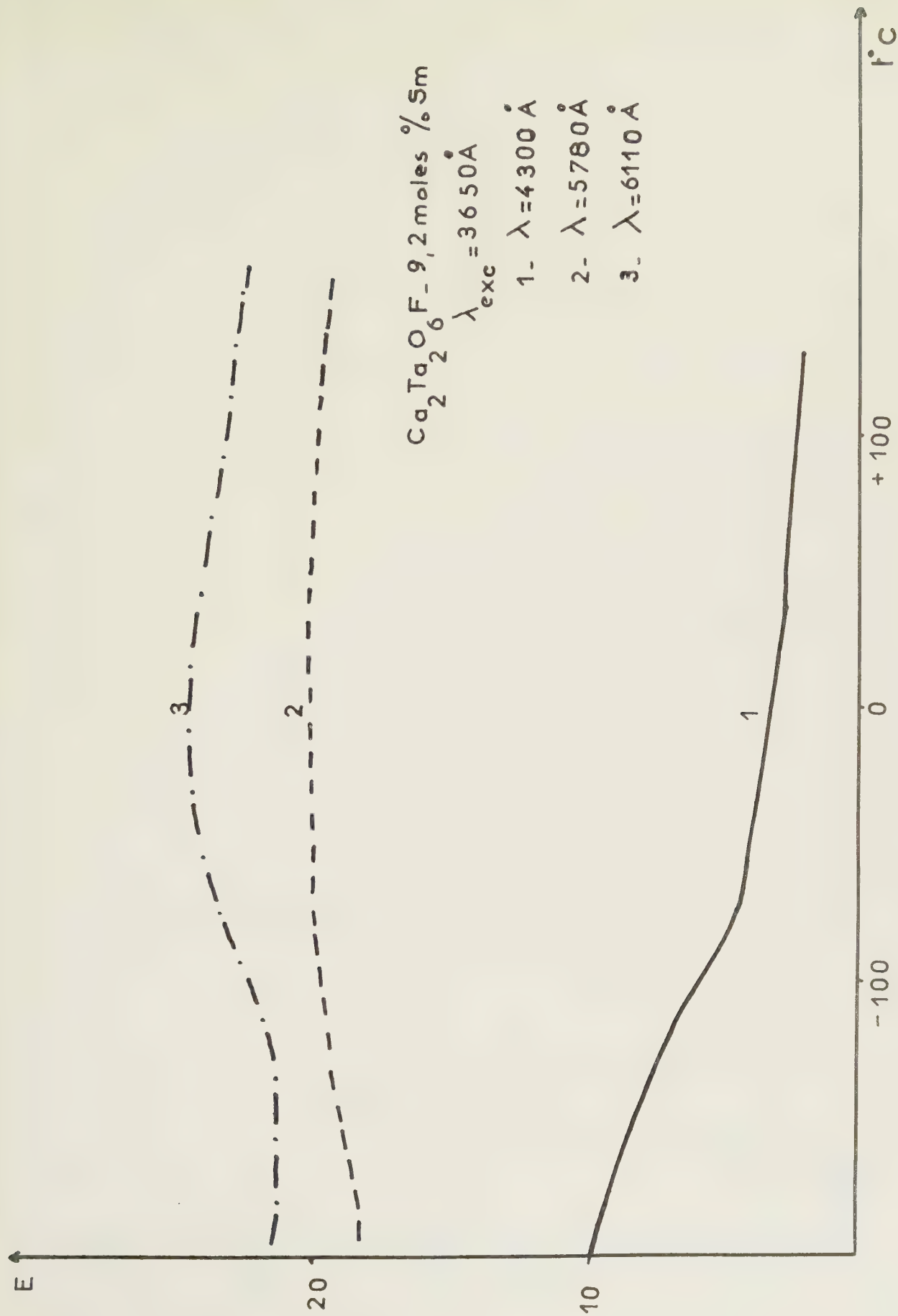


Fig.29 Variation de l'émission avec la température

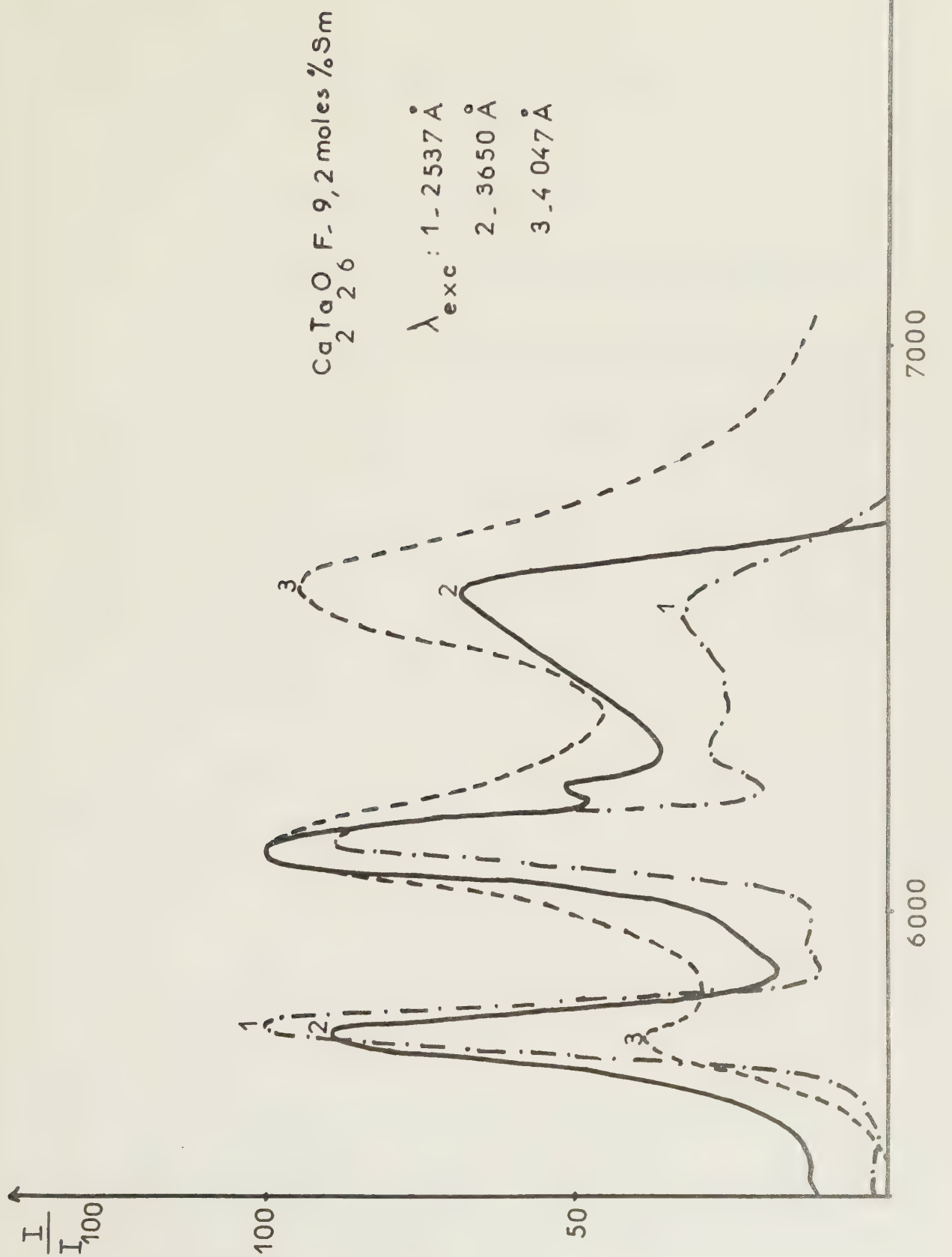


Fig.30 Spectres d'émission

les niveaux supérieurs des transitions optiques responsables de l'émission.

IV. ESSAI D'INTERPRETATION.

A) Variation de l'émission avec la température.

1°) Première hypothèse : le transfert d'énergie.

L'étude de la variation thermique sous excitation par $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, nous a montré que la fluorescence du samarium augmente dans le même domaine de température que celui dans lequel celle du tantalate décroît, d'autre part, on ne constate pas de de variation importante de l'absorption dans cette région, lorsqu'on passe du réseau pur aux produits contenant du samarium. Ce fait peut nous conduire à penser, comme Botden⁽²⁰⁾ à propos des tungstates, qu'il s'agit d'un transfert d'énergie des centres bleus du réseau du fluoxytantalate aux centres samarium orangés.

Entre deux températures on peut définir un rendement de transfert d'énergie par le rapport de l'accroissement du nombre de photons émis par les centres samarium à la diminution correspondante de ceux qu'émet le tantalate.

A partir de la courbe de répartition spectrale de l'énergie de fluorescence $E_\lambda = f(\lambda)$ nous avons déterminé la variation avec la longueur d'onde du nombre de photons émis par unité d'intervalle spectral $\frac{E}{h\nu}$ en traçant la courbe $E_\lambda \times \lambda = f(\lambda)$. Nous avons ensuite mesuré l'aire de cette dernière courbe en séparant le domaine de l'émission orangée du samarium de celui de l'émission bleue du tantalate ce qui nous a donné à un facteur multiplicatif près les nombres de photons cherchés. Les résultats ont été rassemblés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU VII

t = - 196°C

Moles % Sm	0	0,46	4,6	9,2	18,4	32,2
Nombre de photons bleus	43	23	20	17	4,2	2,55
Nombre de photons rouges		3	9,2	17	3,9	3,55
Nombre total de photons	43	26	29,2	34	8,1	6,1

t = +20°C

Moles % Sm	0	0,46	4,6	9,2	18,4	32,2
Nombre de photons rouges		4	18	39	6,6	4,3

Rendements de transfert (en%) entre -196° et +20°C

Moles % Sm	0	0,46	4,6	9,2	18,4	32,2
Rendement en %		4,35	40	130	64	29,5

On constate que pour le produit à 9,2 moles %, le rendement serait de 130 %, alors qu'en aucun cas il ne peut dépasser l'unité. Pour avoir une idée plus nette du phénomène nous avons étudié le spectre d'émission du produit à 9,2 moles % à la température de -65°C et déterminé comme précédem-

ment la courbe $E \times \lambda = f(\lambda)$ nous avons alors obtenu les résultats suivants :

Nombre de photons rouges 23

bleus 3,5

Nombre total 26,5

Rendements : 1°) entre -196° et -65°C

$$R = 100 \frac{6}{13,5} = 44,5 \%$$

2°) entre -65°C et +20°C

$$R = 100 \frac{16}{3,5} = 458 \%$$

On constate que les phénomènes semblent différents suivant les températures :

En effet : 1°) entre -196°C et -65°C

Le rendement serait de 44 %, ce qui semble logique car le transfert d'activation du réseau aux centres samarium doit être accompagné d'une perte d'énergie c'est à dire de photons. On peut donc supposer que dans cet intervalle de température l'hypothèse d'un transfert peut être acceptable.

2°) entre -65°C et +20°C

Dans cet intervalle de températures, le rendement calculé serait très supérieur à l'unité, ce qui exclut l'hypothèse du seul transfert.

2°) Deuxième hypothèse : Absorption de l'énergie dans les centres samarium.

On est donc conduit à penser que non seulement l'absorption directe de l'énergie excitatrice peut avoir lieu dans

les centres samarium, en accord avec les spectres d'absorption et d'excitation, mais qu'elle constitue le mécanisme principal de l'émission orangée, tout au moins à la température ordinaire. Cette conclusion semble confirmée par le fait que l'extinction thermique de l'émission propre du fluoxytantalate n'est pas affectée par l'addition de samarium, ce qu'il faudrait attendre dans l'hypothèse d'un transfert.

B) Variation de l'émission avec la concentration en Samarium.

Il semble normal que, lorsque la concentration en samarium augmente la fluorescence propre de cet élément devient plus intense puisque les centres Sm^{3+} sont en plus grand nombre. Par contre, lorsque la teneur en samarium dépasse 9,2 moles % on assiste à une diminution de la fluorescence. On peut alors penser, ce qui est assez général, qu'en excès de samarium agit comme poison de la luminescence. Les centres poisons sont peut-être dus aux ions samarium qui se trouvent au voisinage d'une lacune de cation. En effet par addition de samarium trivalent trois ions Ca^{2+} sont remplacés par deux ions Sm^{3+} ; un site de calcium devient ainsi vacant. Comme la fraction des lacunes augmente avec la teneur en samarium, la fraction des centres poisons croît également et la fluorescence diminue.

V. DECLIN DE L'EMISSION

Nous avons étudié le produit à 9,2 moles % Sm, qui donne l'émission orangée la plus intense.

Ici encore nous avons appliqué la méthode de décomposition en exponentielles.

L'exploitation des résultats expérimentaux à -196°C

nous a donné une courbe présentant 4 pics principaux ; les durées de vie correspondantes sont :

0,15 ; 0,55 ; 1,45 ; 2,4 s.

Les trois dernières valeurs sont très voisines de celles trouvées dans le cas du fluoxytantalate pur qui sont 0,6 1,24 et 2,3 s. La première valeur correspondrait à un piège très peu profond dû probablement au samarium.

Nous avons effectué les mêmes expériences à la température de +20°C, nous trouvons alors une série de pics donnant les durées de vie suivantes :

0,3 ; 0,6 ; 1,9 ; 2,9 ; 7 s.

VI. THERMOLUMINESCENCE.

1) Résultats qualitatifs.

Les résultats portés sur la figure 31 font apparaître trois pics situés respectivement à -158° ; -50° et -10°C ; les intensités de ces pics varient notablement avec la teneur en activant.

Lorsque cette concentration est faible les intensités du premier et du troisième pic sont élevées, alors que celle du second est faible. Si l'on ajoute davantage d'activant, le second pic devient très important (intensité maximale pour une teneur égale à 9,2 moles).

Rappelons que le premier et le troisième pic caractérisent le fluoxytantalate pur car l'étude de ce produit non activé nous a donné des maximums situés à -162° et -10°C.

Les expériences de thermoluminescence ont été répétées en isolant les bandes d'émission au moyen de filtres Wratten placés devant le photomultiplicateur. Lorsqu'on interpose un filtre bleu on ne distingue que les pics à -158° et -10°C ; avec un filtre orangé seul le pic à -50°C apparaît.

En résumé l'addition de samarium dans le fluoxytantalate de calcium fait apparaître un nouveau pic de thermoluminescence vers -50°C . Ce maximum correspond bien à celui trouvé par F. PERRET ⁽⁵⁾ dans le fluoxyantimoniate de calcium activé au samarium.

2°) Calcul des profondeurs de piège.

Nous avons appliqué la même méthode que précédemment aux deux pics les plus intenses dans le cas du composé contenant 23 moles % de samarium. Ce produit a été choisi parce que les pics du tantalate et du samarium ont alors des intensités comparables. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Méthode de Randall et Wilkins.

- pic du tantalate	$E = 0,063 \text{ ev}$
	$s = 17$

$$\tau_{293^{\circ}\text{K}} = 0,7 \text{ s}$$

- pic du samarium	$E = 0,148 \text{ ev}$
	$s = 37$

$$\tau_{293^{\circ}\text{K}} = 8,4 \text{ s}$$

Nous retrouvons bien pour le pic du tantalate un résultat en accord avec celui déjà trouvé.

Formule de Grossweiner.

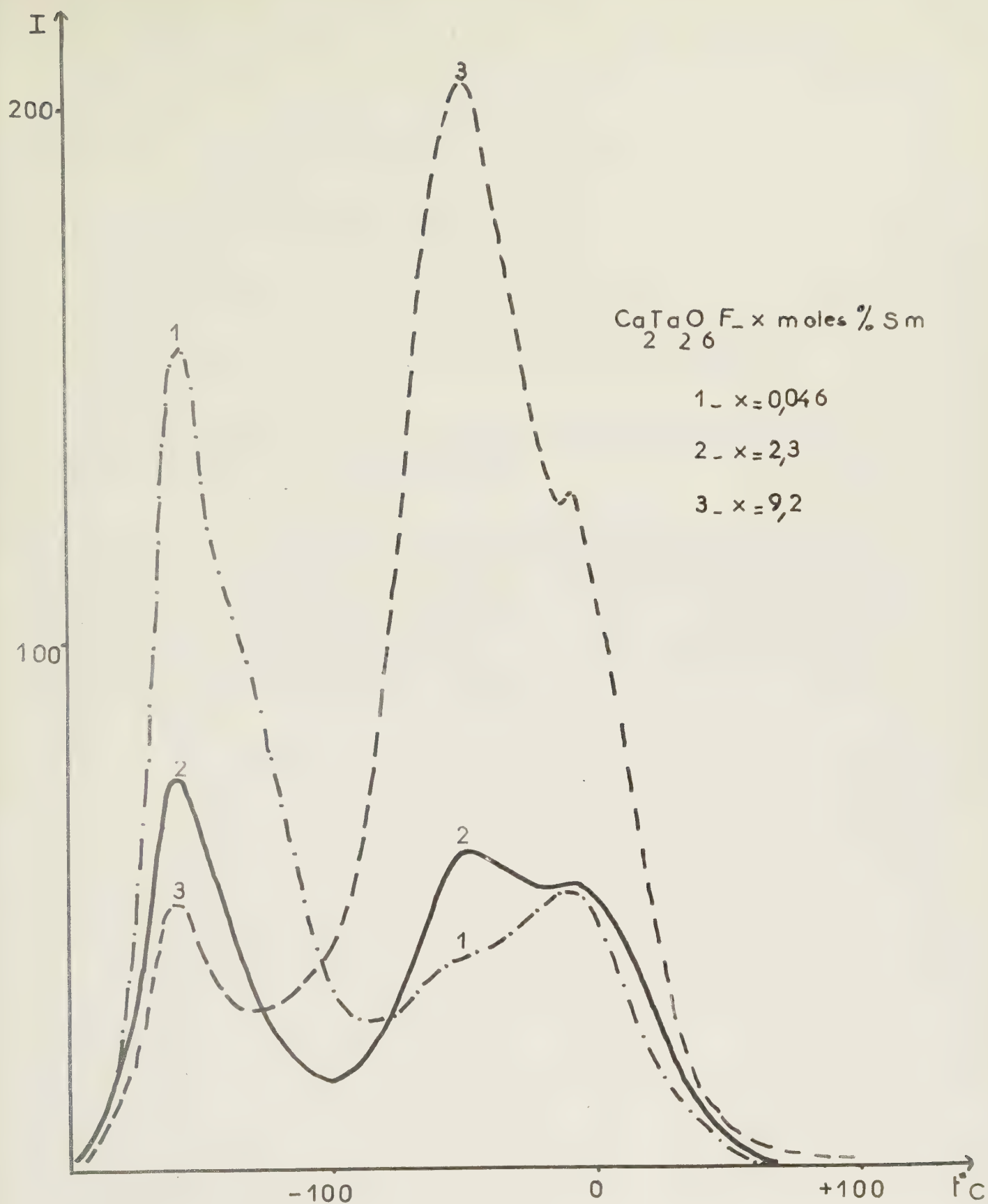


Fig.31 Courbes de Thermoluminescence

- pic du samarium $E = 0,21 \text{ ev}$

Formule de Halperin et Braner.

- pic du samarium $E = 0,15 \text{ ev}$

Ici aussi les résultats sont bien concordants.

Comparaison des données fournies par les études du
Déclin et de la Thermoluminescence.

Les expériences de déclin ont montré que la durée de vie du dernier pic était de 7 s à la température ordinaire. Par la méthode de thermoluminescence nous trouvons 8,4 s. L'accord très satisfaisant obtenu par les deux méthodes montre une fois encore que le mécanisme doit être, pour une grande part monomoléculaire.

FLUOXNYIOBATE DE CALCIUM

Dans ce produit les teneurs en samarium susceptibles de provoquer la luminescence varient entre $2,510^{-2}$ et $25,2$ moles %.

I. SPECTRES DE REFLEXION DIFFUSE. (fig 32)

Comme dans le cas du fluoxytantalate, l'introduction du samarium dans le fluoxyniobate de calcium provoque l'apparition de bandes situées aux longueurs d'onde 3650, 3770, 4050 et 4220 Å.

II. SPECTRES D'EXCITATION (fig 33)

Ils sont en accord avec les spectres d'absorption. La figure 33 montre que le produit contenant 1,26 moles % de samarium présente trois bandes principales situées vers 2670, 3100 et 4050 Å, et des bandes secondaires à 2450, 3650, 3770 et 4250 Å.

Bien que la variation de l'intensité de ces bandes avec la teneur en samarium semble assez complexe, on peut toutefois tirer certaines conclusions.

1°) Toutes les bandes ont une intensité maximale pour le produit contenant 1,26 moles % Sm.

2°) Les bandes situées à des longueurs d'onde supérieures à 3500 Å ont un comportement semblable : diminution de l'intensité lorsque la concentration en samarium est supérieure à 1,26 moles %

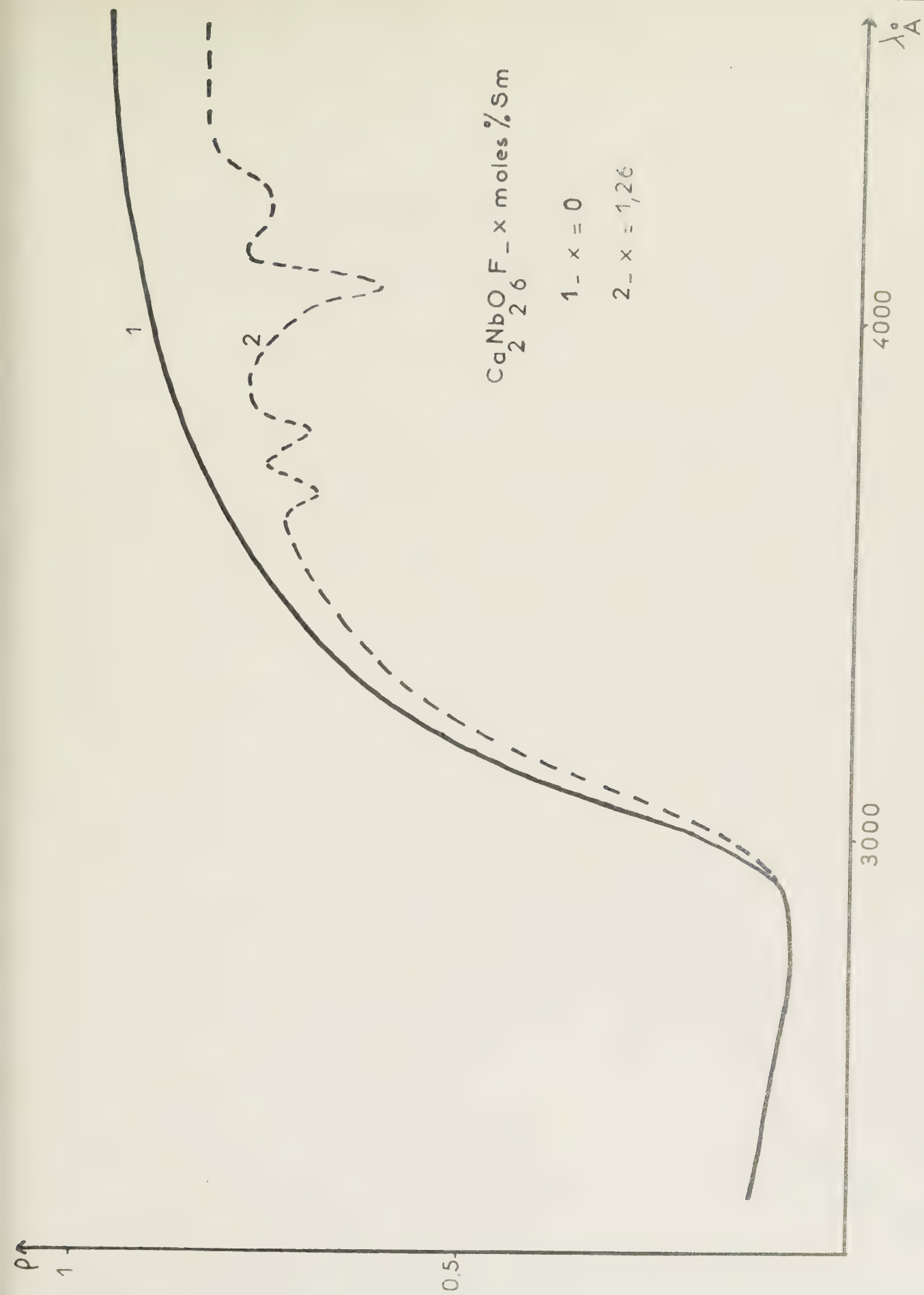


Fig. 32 Spectres de Réflexion Diffuse

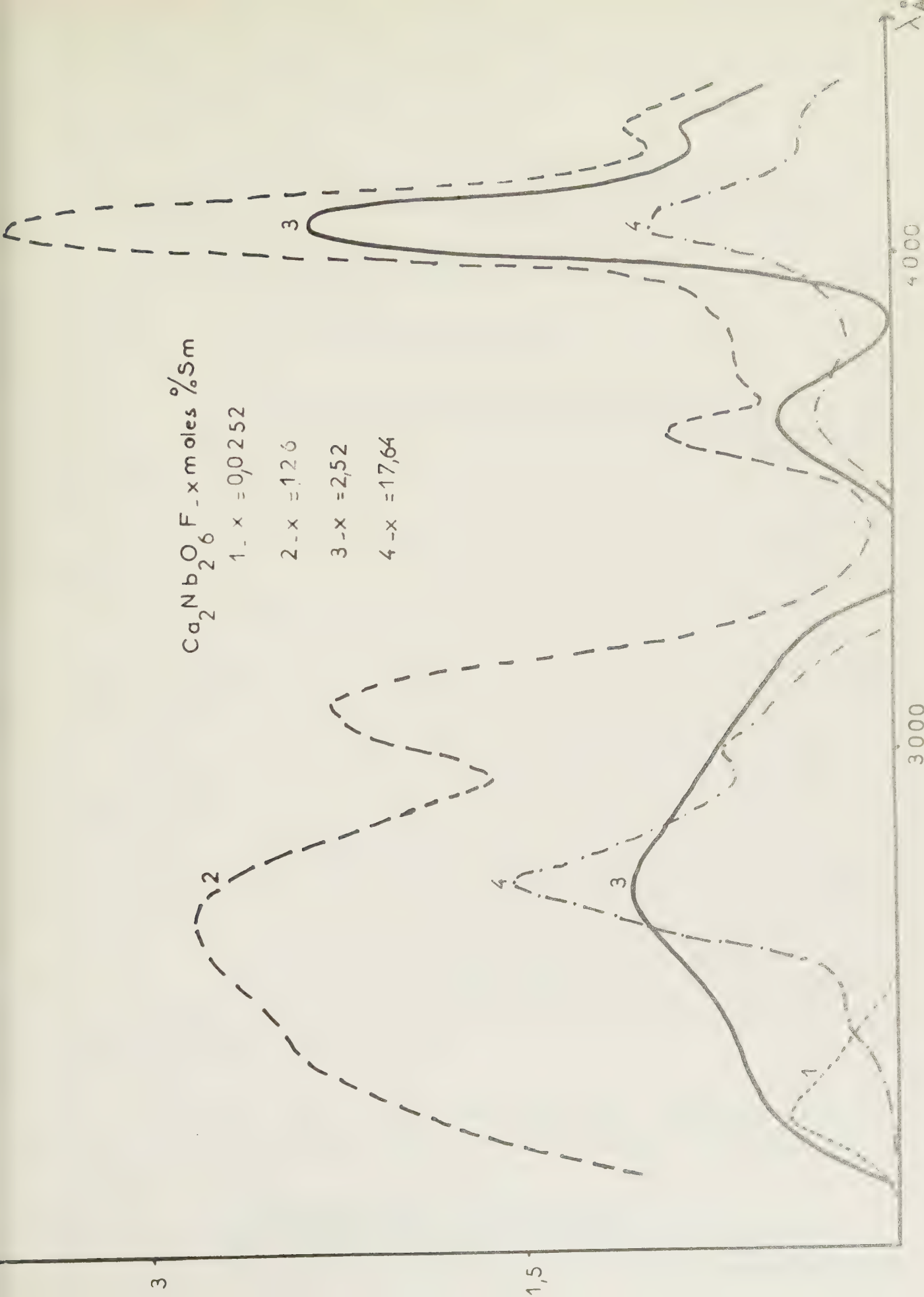


Fig.33 Spectres d'excitation

3°) La bande de plus courte longueur d'onde apparaît seule lorsque la concentration en samarium est très faible.

III. SPECTRES D'EMISSION.

A) Excitation par $\lambda = 2537 \text{ \AA}$

a) Produit contenant 1,26 moles % (fig 34)

Nous retrouvons les mêmes résultats généraux que pour le produit $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ (Sm) c'est à dire ;

- Une bande bleue due au fluoxyniobate de calcium (max à $4700 \text{ \AA}$)
- Des raies orangées dues au samarium.

Néanmoins nous constatons quelques modifications dans le spectre :

1°) L'intensité des raies est plus faible pour le fluoxyniobate que pour le fluoxytantalate comme le montrent les figures 34 et 21 (les énergies sont exprimées avec la même unité dans les deux cas.)

2°) La variation avec la température semble différente. Les raies sont en effet plus intenses à -196°C qu'à $+20^\circ\text{C}$

b) Variation avec la concentration en samarium.

L'intensité de la bande bleue décroît lorsque la concentration en samarium augmente. La position de son maximum est inchangée : $\lambda = 4700 \text{ \AA}$.

- Le maximum d'intensité des raies orangées se produit pour une concentration en samarium égale à 1,26 moles %.

c) Variation avec la température (fig 35)

Nous constatons que la bande bleue est éteinte dès

-100°C, tandis qu'à cette même température la bande orangée présente un léger maximum. (Ceci peut aussi nous faire penser à un transfert partiel). Pour des températures plus élevées l'intensité de cette bande décroît lentement.

B) Excitation par $\lambda = 3650 \text{ \AA}$

Nous retrouvons les mêmes résultats que sous excitation par $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ (fig 36).

La concentration pour laquelle les raies sont maximales est inchangée, seule la variation avec la température présente des modifications comme le montre la figure 37.

La bande bleue s'éteint vers 20°C, au delà de cette température les bandes orangées présentent un maximum d'intensité assez aplati.

IV. THERMOLUMINESCENCE.

L'introduction de samarium dans le fluoxyniobate de calcium ne fait apparaître aucun pic de thermoluminescence. Le samarium ne crée donc pas de pièges.

CONCLUSION

L'introduction de samarium dans le fluoxytantalate et dans le fluoxyniobate de calcium provoque l'apparition de raies orangées dont la position demeure fixe lorsqu'on fait varier la température ou la teneur en samarium.

Il est intéressant de comparer les longueurs d'onde de ces raies à celles obtenues pour le fluoxyantimoniate de calcium (15 moles % Sm) ⁽⁵⁾, étudié dans les mêmes conditions que

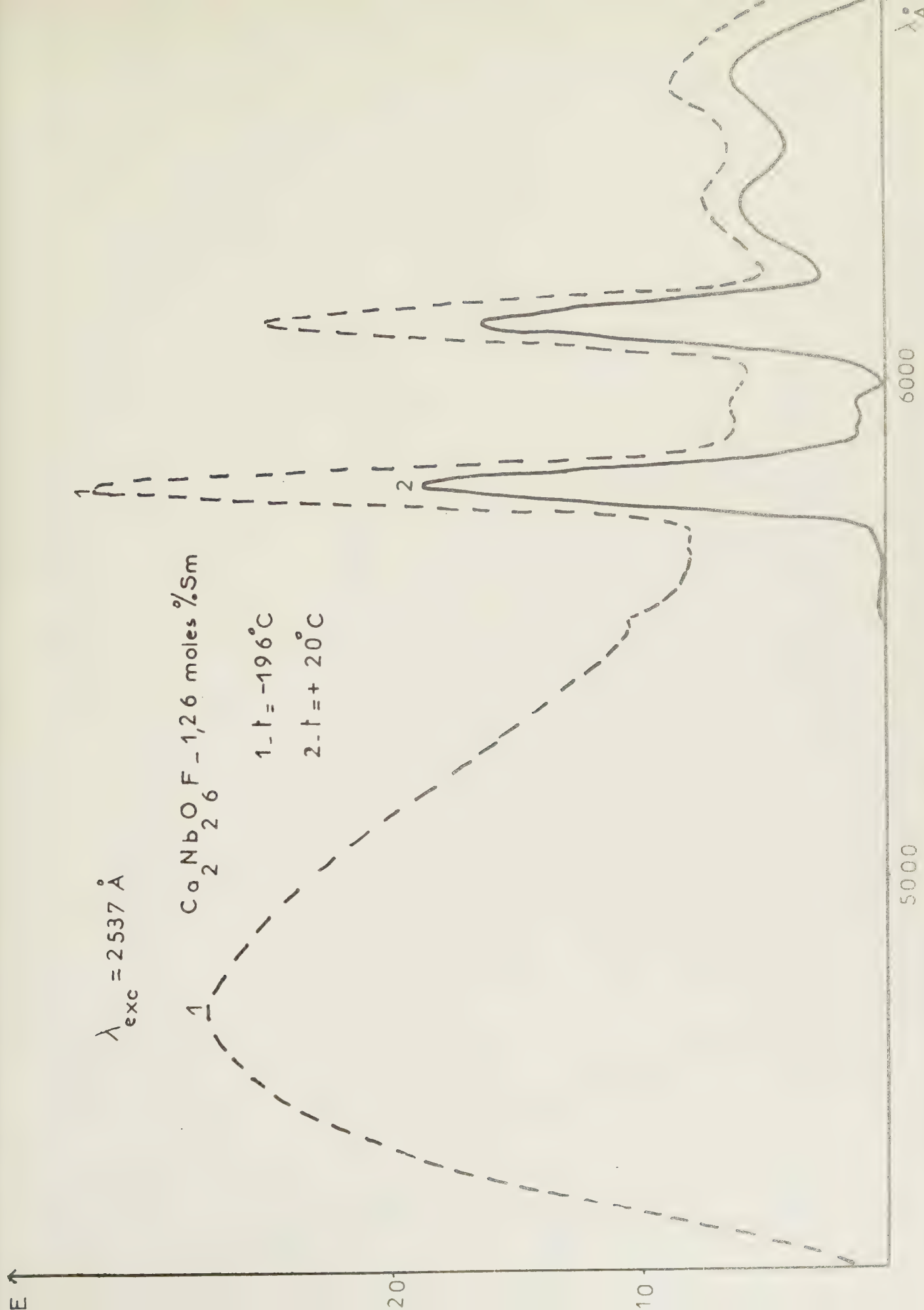
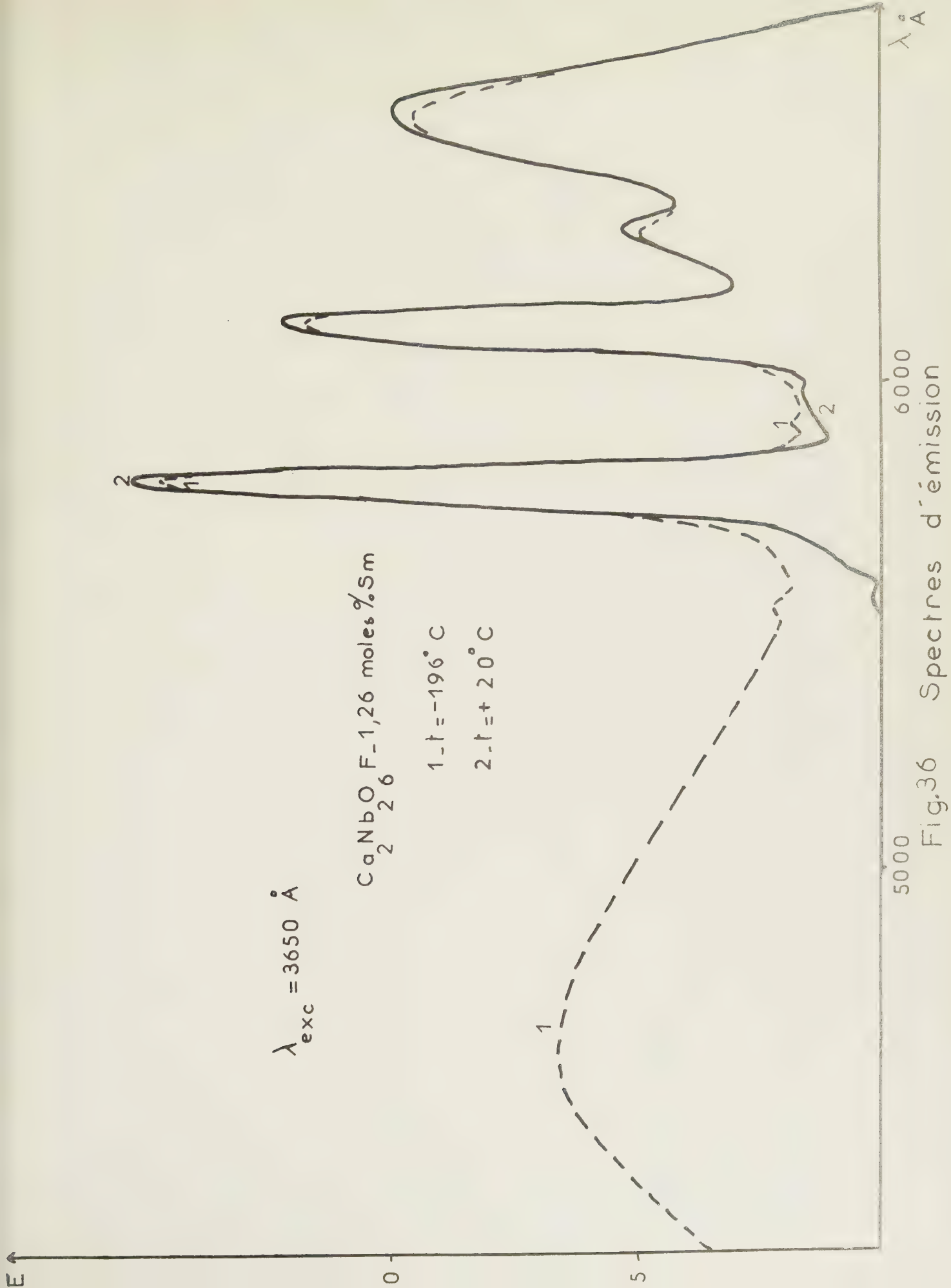


Fig.34 Spectres d'émission



Fig 35 Variation de l'émission avec la température



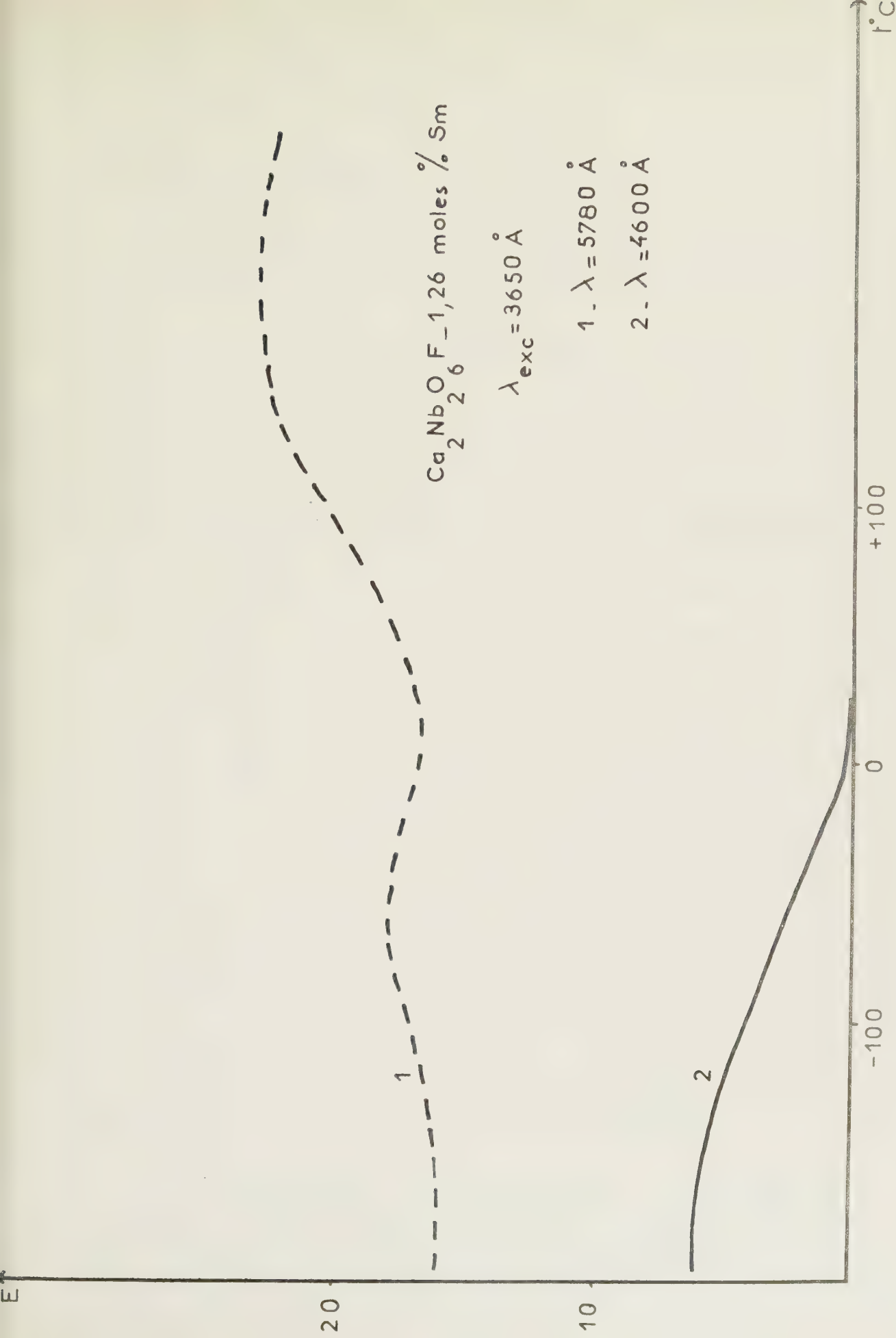


Fig.37 Variation de l'émission avec la température

les deux autres produits.

La longueur d'onde excitatrice étant $\lambda = 2537 \text{ Å}$, et la température $t = +20^\circ\text{C}$, nous obtenons le tableau VIII.

TABLEAU VIII

(	Ca ₂ Ta ₂ O ₆ F	:	Ca ₂ Nb ₂ O ₆ F	:	Ca ₂ Sb ₂ O ₆ F	)
(	9,2 moles % Sm	:	1,26 moles % Sm	:	15 moles % Sm	)
(	5530 f	:	5530 f	:	5530 f	)
(	5780 TF	:	5780 TF	:	5800 F	)
(	5950 f	:	5950 f	:	5970 f	)
(	6110 F	:	6110 F	:	6130 TF	)
(	6280 m	:	6350 m	:	6300 f	)
(	6580 m	:	6580 m	:	6570 m	)

f = faible

m = moyenne

F = Forte

TF = Très forte

Nous constatons que les résultats sont bien concordants. L'intensité des raies décroît dans la série du tantale au niobium puis à l'antimoine. Si on compare les raies les plus intenses des trois produits et que l'on affecte le nombre 100 à l'intensité de la raie $\lambda = 5780 \text{ Å}$ de Ca₂Ta₂O₆F, il faut attribuer la valeur 15 à la raie de même longueur d'onde de Ca₂Nb₂O₆F et 12 à la raie $\lambda = 6130 \text{ Å}$ de Ca₂Sb₂O₆F.

L'étude des propriétés optiques du fluoxytantalate de calcium ($\lambda_{\text{excit}} = 2537 \text{ Å}$), activé au samarium nous a conduit à supposer que l'excitation du spectre de raies de cet élément est produite principalement par absorption directe du rayonnement ultra-violet dans les centres samarium.

En effet l'introduction de cet activant, modifie le spectre d'absorption du fluoxytantalate pur ; il apparait des bandes d'absorption de longueurs d'onde supérieures à $3400 \text{ \AA}$; ces bandes se retrouvent dans le spectre d'excitation,

On observe le même phénomène pour le fluoxyniobate de calcium, le transfert d'excitation, s'il existe, restant vraisemblablement faible. Par contre lorsqu'on étudie le fluoxyan-timoni-ate de calcium, on constate que le samarium ne se manifeste pas dans les spectres d'absorption et d'excitation. Nous pouvons donc penser comme F. PERRET ⁽⁵⁾ que l'énergie absorbée dans le réseau, est transférée aux centres samarium. Si l'on calcule un rendement de transfert (comme nous l'avons fait plus haut) entre les deux températures -196°C et $+20^{\circ}\text{C}$ on trouve un rendement très faible de l'ordre de 5 %. On peut donc supposer que le transfert ne constitue pas le phénomène principal, mais qu'il se produit également une absorption directe ; cependant étant donné que le domaine d'absorption du réseau est très étendu, les bandes propres du samarium peuvent être masquées (fig 3 et 17).

En résumé, dans tous ces composés oxyfluorés, l'activation par le samarium fait apparaître, à côté de la luminescence du réseau, des raies orangées caractéristiques de l'ion Sm^{3+} sans qu'il existe un lien étroit entre les deux émissions.

RESUME ET CONCLUSION

Par substitution du tantale et du niobium à l'antimoine dans le fluoxyantimoniate de calcium, nous avons préparé de nouveaux composés : les fluoxytantalate et niobate de calcium, dont les propriétés optiques n'avaient jamais été étudiées. Nous avons déterminé les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission à plusieurs températures ainsi que la thermoluminescence et le déclin. Les principaux résultats de de notre travail sont les suivants :

1°) à l'état pur ces corps à structure pyrochlore présentent sous excitation ultra-violette, une émission bleue principalement à basse température ; bien que le domaine spectral d'émission soit nettement différent de celui du fluoxyantimoniate dont la fluorescence orangée a été précédemment étudiée, les propriétés optiques des trois composés $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ présentent plusieurs points communs :

a) Tous trois sont fluorescents sans addition d'activant. Cette autoactivation serait due, comme pour les tungstates, à des groupements anioniques formés de plusieurs oxygènes entourant l'atome métallique pentavalent Ta, Nb ou Sb.

b) Une autre analogie apparaît lorsque l'on compare les possibilités d'excitation des composés oxyfluorés à celles des composés oxygénés correspondants tantalates, niobates ou antimoniates. L'émission est la même mais les composés oxygénés ne sont excités que par la radiation $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ tandis que les oxyfluorures peuvent l'être à la fois par $\lambda = 2537$ et $\lambda = 3650 \text{ \AA}$. Il est probable que la présence du fluor apporte

une perturbation à certains groupements M^{5+} - oxygène responsables de l'émission du réseau.

c) L'analogie se poursuit dans les résultats comparés de la thermoluminescence et du déclin qui peuvent s'interpréter assez bien à l'aide d'un mécanisme monomoléculaire.

2°) Lorsqu'on ajoute du samarium aux fluoxytantalate et niobate de calcium, on voit apparaître à côté de la luminescence du réseau, une émission orangée caractéristique des ions Sm^{3+} . Cette dernière émission se compose de raies dont la position reste pratiquement inchangée quand on fait varier la température ou la teneur en samarium.

Leur intensité passe par un maximum pour une addition de 9,2 moles % d'activant pour $Ca_2Ta_2O_6F$ et de 1,26 moles % pour $Ca_2Nb_2O_6F$. Ces raies se retrouvent aussi dans le fluoxyan-timoniante précédemment étudié.

Quand on élève la température à partir de $-196^{\circ}C$ l'émission bleue diminue et s'éteint vers $0^{\circ}C$ alors que la fluorescence orangée croît et est maximale vers $20^{\circ}C$ ($\lambda_{exc} = 2537 \text{ \AA}$).

Nous avons cherché à établir un lien entre la fluorescence propre du réseau du fluoxytantalate et celle due aux ions Sm^{3+} . Ayant pensé qu'il pouvait s'agir d'un transfert d'énergie comme Bodden en observe dans les tungstates activés au samarium nous avons cherché à calculer un rendement de transfert ($\lambda_{exc} = 2537 \text{ \AA}$). Les valeurs obtenues bien supérieures à l'unité indiquent que l'émission orangée ne peut être imputable au seul transfert mais correspond, principalement, tout au moins à la température ordinaire, à une absorption de l'énergie excitatrice par les ions Sm^{3+} , comme l'indiquent les spectres de réflexion

diffuse et d'excitation. Cette hypothèse est confirmée par le fait que l'extinction thermique de l'émission bleue reste inchangée lorsque la teneur en samarium augmente.

Il semble que ce résultat soit applicable aussi à l'émission du fluoxyantimoniate de calcium activé par le samarium, mais dans ce cas, l'hypothèse ne peut être étayée par les bandes d'absorption et d'excitation qui se produisent vraisemblablement dans le même domaine pour le réseau et l'activant.

REFERENCES

- 1 K.H. BUTLER M.J. BERGIN & V.M.B. HANNAFORD
J. Electrochem. Soc. 97 n° 4 117-22 (1950)
- 2 F. GAUME-MAHN R. BERNARD P. DUPONT & J. JANIN
C.R. 252 544-6 (1961)
- 3 N. CHEVALIER
D.E.S. Faculté des Sciences Lyon (1962)
- 4 N. CHEVALIER F. GAUME-MAHN J. JANIN & J. ORIOL
C.R. 255 1096-8 (1962)
- 5 F. PERRET
Doctorat de Spécialité Faculté des Sciences Lyon (1965)
- 6 R. DUNAND & J. JANIN
Brevet C.N.R.S. 705-93-39
- 7 C. LINARES F. GAUME-MAHN & J. JANIN
C.R. 258 4956-8 (1964)
- 8 J. JANIN F. GAUME-MAHN A. LOUAT C. LINARES & F. PERRET
Ann. Univ. Lyon 3ème série, Section B 1964 (p. 55-82)
- 9 A. WACHTEL
"The electrochem. Soc." Inc. Spring Meeting Toronto May 1964
- 10 KROGER
Some aspects of the luminescence of solids (1948)
- 11 P. LENARD
Hand. der Exper. Phys. (1928) 1ère partie p. 181
- 12 D. CURIE
Thèse Paris 1952
- 13 RANDALL & WILKINS
Proc. Roy. Soc. London 184A 366-89 (1945)
- 14 J. JANIN G. JOSSERON J.C. SOUILLAT & G. DEJARDIN
J. de Phys. 24 n° 1 84 (1963)
- 15 GROSSWEINER
J. of Appl. Phys 24 1306 (1953)

- 16 HALPERIN & BRANER
Phys. Rev. 117-409 (1960)
- 17 C. LINARES F., GAUME-MAHN & J. JANIN
C.R. 261 3778 (1965)
- 18 C. AIT-YAHIA-MADEJ
Thèse du C.N.A.M. Lyon 1965
- 19 T. SEKINE & Y. KOTERA
J. Phys. Chem. Solids vol 25 p. 354-7 (1964)
- 20 BOTDEN
Philips Research Reports 6 425-473 Dec. 1951

TABLE DES MATIERES

	Pages.
Chapitre I. Préparation et Contrôle de la pureté.	3
Chapitre II. Appareillage.	9
Chapitre III. Etude des réseaux purs.	13
Chapitre IV. Etude des Réseaux substitués à l'antimoine.	27
Chapitre V. Etude des Réseaux Activés par le Samarium	
Fluoxytantalate de calcium	31
Fluoxyniobate de calcium.	46
Conclusion.	51
Références.	54

Vu :

Les membres du Jury :

M.M. J. JANIN

J. d'INCAN

Mme F. GAUME

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté
des Sciences :

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 17 janvier 1966

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université.

P. LOUIS.

